BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

— XXXI —

ABRÉVIATIONS ADOPTÉES DANS LE TEXTE DES EXTRAITS

Acide	ac.
Aiguilles	aig.
Alcool	alc.
Aldéhyde	ald.
Anhydride	anh.
Asymétrique	asym.
Au-dessus de, au-dessous de	$>$ $<$
Bain-marie	B.-M.
Centimètres cubes	cc.
Combinaison, combinaison moléculaire	comb., comb. mol.
Concentré	conc.
Condensation	condens.
Correspondant	corresp.
Cristaux, cristallisation	criat., cristall.
Densité (à 20°, eau à 4°)	$D_4^{20} =$
Dérivé	dér.
Distillation	dist.
Décomposition	déc.
Eau de cristallisation	1,2 Aq
Ébullition	ébull.
Fusible à 200° avec décomposition	F. 200° (déc.)
Gramme	gr.
Indice de réfraction, à 18°	n_D^{18}
Insoluble dans l'eau, etc.	insol. H^2O, etc.
Mètre, millimètre	m., mm.
Molécule, moléculaire	mol.
Parties	p.
Point d'ébullition sous 100mm	$Eb_{100} =$
Point de fusion corrigé	F. (corr.)
Pour cent, pour mille	0/0, 0/00.
Pouvoir rotatoire	p. rot.
Pouvoir rotatoire à 18° (valeur)	$[\alpha]_D^{18} =$
Précipité, précipitation	ppté, pptation.
Préparer, préparation	prép.
Proportionnel	proport.
Propriété	propr.
Réfraction moléculaire	R. M. =
Rendement	R^t
Soluble	sol.
Solution aqueuse, alcoolique	sol. aq., sol. alcool.
Symétrique	sym.
Température	T.
Transformation	transf.

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE FRANCE

COMMISSION D'IMPRESSION :

MM. G. ANDRÉ, G. BERTRAND, E. BLAISE, A. DAMIENS, A. LEPAPE, C. MARIE.

RÉDACTEURS :

MM. E. AUBEL, V. AUGER, J. BARBAUDY, A. BLANCHETIÈRE, L. BOURGEOIS, BURGEVIN, H. CARDOT, P. CARRÉ, E. CATTELAIN, P. CHALOT, Mlle R. COUCHET, MM. H. COUSIN, E. DARMOIS, J. DUCLAUX, R. FABRE, Mlle S. LEDEBT, MM. A. LEPAPE, E. LUCE, MARCH, C. MARIE, Mlle M. MARQUIS, MM. M. MURAT, R. PERRIN, F. REVERDIN, F. SCHMID, R. SCHMUTZ, M. SOMMELET, V. THOMAS, E. VINCENT, A. WAHL, R. WURMSER.

Rédacteur en chef : R. MARQUIS

ANNÉE 1922

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XXXI.

PARIS

BUREAUX DE LA SOCIÉTÉ : 44, RUE DE RENNES (6e)

MASSON ET Cie, DÉPOSITAIRES

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, boulevard Saint-Germain (6e)

LA DISCONTINUITÉ ET L'UNITÉ DE LA MATIÈRE

Conférences faites au Collège de France.
(Laboratoire de M. le professeur Ch. MOUREU)
les 16 et 23 avril 1921.

Par M. Adolphe LEPAPE

Les atomes existent-ils réellement? Et s'ils existent, de quoi et comment sont-ils bâtis? Voilà la double question à laquelle ces pages se proposent d'apporter une réponse positive en rassemblant les données actuelles de la science à ce sujet (1).

Dans une première partie, j'examinerai brièvement les principales preuves expérimentales de la réalité des atomes et dans une seconde, beaucoup plus étendue, j'indiquerai quels sont les éléments constitutifs des atomes et comment nous concevons, aujourd'hui, l'organisation intime de ceux-ci.

1re Partie. — Les preuves expérimentales de la réalité des atomes.

1. *Trois étapes historiques.* — Dès qu'il a été capable de se pencher sur la matière pour en scruter la nature, l'esprit humain a senti, par une intuition merveilleuse, que, malgré son apparente continuité, elle était faite d'*atomes* distincts en mouvement incessant. C'est, en effet, une théorie atomique et cinétique de la matière déjà notablement élaborée que l'on retrouve chez les philosophes grecs Démocrite et Leucippe, il y a 2.500 ans. Mais,

(1) Au cours de la révision du texte de ces conférences, en vue de la publication, j'ai tenu compte des travaux parus jusqu'en décembre 1921 qui sont parvenus à ma connaissance.

privée du secours de la méthode expérimentale et de tout moyen de mesure, c'est-à-dire des instruments scientifiques qui multiplient la puissance et l'acuité de nos sens, la théorie sommeilla pendant de longs siècles à l'état de pure hypothèse. Seuls, deux moments de son histoire sont à retenir. C'est, d'abord, l'hypothèse de D. Bernoulli (1730), d'après laquelle la matière, à l'état gazeux, est constituée par un nombre considérable de petites particules, ou *molécules*, animées de mouvements spontanés et dont l'effet global des chocs sur les parois du vase où le gaz est enfermé se traduit par la pression exercée par ce gaz, pression dont la loi de variation avait été mesurée par Boyle et Mariotte, un demi-siècle environ auparavant. Le second progrès réel de la théorie de la constitution atomique de la matière a suivi également, mais de plus près, de grandes découvertes expérimentales. C'est après les immortels travaux de Lavoisier, qui ont fondé la chimie moderne sur la notion d'*élément* et sur la loi de *conservation de la matière* dans les réactions chimiques (1787), après ceux de Richter sur les acides et les bases et après ceux de Dalton sur la composition du méthane et du gaz oléfiant que ce dernier, renouvelant et précisant l'ancienne conception des philosophes grecs, imagina que les corps composés résultent de l'union d'*atomes* insécables et inaltérables des divers éléments qui concourent à leur formation. Chaque atome, suivant Dalton, a son poids propre, mais celui-ci étant alors jugé inaccessible, on ne peut connaître que les poids relatifs des atomes, en déterminant les proportions suivant lesquelles les éléments se combinent les uns aux autres (*poids atomiques*).

La théorie atomique de Dalton a joué, depuis lors, un rôle considérable en chimie ; et la chimie organique, en particulier, lui doit, pour beaucoup, ses merveilleux progrès depuis la seconde moitié du dix-neuvième siècle.

Malgré ses succès comme théorie explicative et comme instrument de recherches, l'hypothèse des atomes trouvait peu de crédit auprès de nombreux chimistes, même parmi les plus illustres. Et, il n'y a pas trente ans, le physico-chimiste allemand Ostwald pouvait écrire un retentissant article sur « La déroute de l'Atomisme ». C'est qu'en effet, les hommes de laboratoire particulièrement adonnés aux recherches expérimentales sont très difficiles en matière de preuve scientifique et ils se refusaient à croire à l'existence de ces atomes, dont on ne pouvait *mesurer*, même grossièrement, ni les dimensions, ni le nombre et qui échapperaient peut-être toujours à notre étreinte.

A ce point de vue, ma génération est vraiment privilégiée, car c'est la première à qui ses maîtres aient pu apporter la preuve expérimentale de l'existence réelle des atomes. Cette preuve a été brillamment développée par M. le Professeur J. Perrin, il y a quelques années, notamment, dans une conférence faite devant la Société de Physique (1) et dans son petit livre : *Les Atomes* (2). J'utiliserai largement cette étude en lui empruntant les arguments dérivés le plus directement des faits, auxquels j'ajouterai les données fournies par les travaux postérieurs et particulièrement celles que nous devons aux récentes recherches sur les rayons X.

2. *Nature du problème et solution qu'il exige.* — Si les atomes existent, tous les phénomènes matériels ne devraient-ils pas nous les manifester? Non, car là où les atomes sont peu nombreux, nous ne voyons rien, parce qu'ils sont trop petits et que les actions en jeu sont trop faibles et là où ils sont très nombreux, nous ne percevons qu'un effet *statistique*, propriété globale ou *moyenne* de l'ensemble, d'où apparence de continu, enveloppe du discontinu sous-jacent. Pour affirmer l'existence des atomes, il nous faut pouvoir en observer un groupe suffisamment petit pour qu'il conserve son caractère discontinu, mais suffisamment différencié pour qu'il se distingue des innombrables multitudes des atomes voisins et qu'il tombe sous nos sens.

Nous devons donc nous trouver en présence d'une certaine hétérogénéité de la matière.

Les principales méthodes d'observation dont nous disposons à cet effet comprennent deux groupes : les méthodes optiques et les méthodes électriques.

Les méthodes optiques nous permettront d'observer et de mesurer, en lumière visible ordinaire, des phénomènes d'hétérogénéité, dits *phénomènes browniens* : mouvements browniens dans les émulsions et dans les gaz, opalescence des gaz au voisinage du point critique, diffusion de la lumière par les gaz. La longueur d'onde de la lumière visible étant notablement plus grande que la dimension des molécules et des atomes, il faudra que l'hétérogénéité observée réalise un agrandissement correspondant (grosses particules, amas de molécules). Cependant, nous connaissons des ondes lumineuses dix mille fois plus courtes que celles de la lumière visible, c'est-à-dire, précisément, du même

(1) *Les idées modernes sur la Constitution de la matière*, conférences faites en 1912 devant la Société française de Physique (Gauthier-Villars, Paris, 1913).

(2) *Les Atomes*, par J. Perrin (F. Alcan, Paris, 1913).

ordre de grandeur que les atomes : ce sont les rayons X. Notre œil est insensible aux rayons X, comme notre oreille l'est aux sons trop aigus, mais on sait qu'ils illuminent un écran recouvert de certains sels métalliques fluorescents (platinocyanure de baryum, etc...) et, surtout, qu'ils impressionnent la plaque photographique.

La plaque photographique est donc capable de voir les atomes, lorsque ceux-ci sont éclairés par les rayons X.

Les méthodes électriques nous permettent de déceler les atomes électrisés (ions gazeux, particules α des corps radioactifs). En réalité, c'est la charge électrique qu'ils portent que nous mesurons, mais par cette mesure, nous pouvons atteindre trois grandeurs fondamentales : le nombre des atomes, leur masse et leur vitesse.

La méthode électrique est assez sensible pour nous permettre de mesurer la charge portée par *un seul atome de matière*; c'est l'un des procédés les plus précis de mesure des grandeurs moléculaires. De plus, l'étude des gaz ionisés a conduit à la découverte expérimentale de l'atome d'électricité négative, ou *électron* qui, nous le verrons, n'est pas seulement la plus petite charge négative qui puisse être communiquée à la matière, mais est un des constituants mêmes de tous les atomes matériels.

Les phénomènes de radioactivité nous mettent en présence d'atomes d'hélium électrisés voyageant avec l'énorme vitesse de 20.000 kilomètres par seconde, ce sont les particules α.

Dans ce cas extraordinaire, un seul atome de matière est directement observable, soit par la méthode optique, par la scintillation que produit le choc de la particule α sur un écran phosphorescent de sulfure de zinc, soit par la méthode électrique, par l'impulsion communiquée à un électromètre, lors de l'entrée de la particule α dans une chambre d'ionisation. Les beaux travaux du Professeur sir E. Rutherford et de ses collaborateurs sur les particules α constituent, ainsi que nous allons le voir, la preuve expérimentale la plus directe et la plus accessible de la réalité concrète des atomes.

Enfin, l'étude de l'énergie rayonnante, dont l'émission et l'absorption s'effectuent, d'après les théories actuelles, par l'intermédiaire des électrons présents dans les atomes, contribue également à la démonstration expérimentale de la discontinuité de la matière, car elle nous permet de calculer une grandeur fondamentale de l'atomistique : le nombre d'atomes contenus dans une masse donnée de matière.

Nous allons, maintenant, passer rapidement en revue les divers phénomènes que nous venons d'énumérer, afin de voir comment ils peuvent nous renseigner sur l'existence des molécules et des atomes et à quels nombres ils aboutissent pour les constantes qui leur sont liées.

La grandeur généralement accessible est le nombre de molécules. On pourra donc déterminer la *constante d'Avogadro*, c'est-à-dire le nombre absolu N de molécules présentes dans une molécule-gramme M d'une espèce chimique quelconque, par exemple de 32 gr. d'oxygène. Le quotient $m = \frac{M}{N}$ fournira immédiatement la masse absolue de la molécule du corps considéré, et s'il s'agit d'un corps simple, on en déduira aussitôt la masse absolue de son atome.

Il est évident que tout phénomène qui fournira pour N une valeur correcte, en accord avec les autres déterminations, constituera, à nos yeux, une preuve, et même une preuve quantitative, de la réalité objective des atomes.

3. *Les phénomènes browniens.* — Étudions d'abord les phénomènes dits *phénomènes browniens*, c'est-à-dire le mouvement brownien dans les liquides et, ensuite, dans les gaz; puis l'opalescence critique et enfin la diffusion de la lumière par les gaz. Mais, avant d'aborder ces divers sujets, il peut être utile de rappeler sommairement ce que la théorie cinétique nous enseigne sur la constitution des gaz.

a) Théorie cinétique des gaz. — D'après la théorie cinétique des gaz (1), dont l'origine remonte à D. Bernoulli, ainsi que nous l'avons indiqué ci-dessus, une masse de gaz est constituée par un nombre considérable de molécules individuelles, très petites et animées de mouvements spontanés, désordonnés et incessants. Par leurs chocs entre elles et sur les parois de l'enceinte, les molécules modifient constamment la grandeur et la direction de leurs vitesses propres. Mais, comme ces chocs sont extrêmement nombreux et qu'ils se produisent tout à fait au hasard, ils ont pour effet de répartir à peu près uniformément les molécules dans tout l'espace qui leur est offert et de distribuer les

(1) Sur la théorie cinétique des gaz, on consultera avec fruit les deux ouvrages élémentaires suivants : *Les Atomes*, par J. Perrin, que nous avons déjà signalé, et la *Théorie cinétique des Gaz*, par E. Bloch (A. Colin, Paris, 1921).

vitesses autour d'une certaine valeur moyenne, caractéristique de ce régime *d'équilibre statistique*, qui assure à la masse gazeuse la constance des propriétés *moyennes* de l'ensemble de ses molécules.

Le chemin moyen parcouru par une molécule entre deux chocs consécutifs est appelé *libre parcours moyen*; il est d'autant plus grand que les molécules sont plus éloignées (basses pressions) et plus petites.

L'effet du choc d'une molécule en mouvement dépend de sa vitesse v et de sa masse m, c'est-à-dire de son énergie cinétique de translation $1/2\ mv^2$. Le calcul montre, en effet, que la pression exercée par un gaz est proportionnelle au nombre des molécules et à leur énergie moyenne de translation. Mais, d'après la loi de Gay-Lussac, la pression d'un gaz, sous volume constant, est proportionnelle à la température absolue, d'où il résulte que l'énergie cinétique de translation des molécules est proportionnelle à la température absolue. La température d'un gaz est donc une grandeur moyenne, qui représente l'énergie de translation ou le degré d'agitation de ses molécules. Le zéro absolu de température est caractérisé par l'arrêt de tout mouvement de translation des molécules matérielles (—273°,1).

La théorie que nous venons d'esquisser se rapporte aux *gaz parfaits*. En tenant compte des actions de cohésion des molécules et de leur volume propre (covolume), Van der Waals a pu représenter avec une exactitude suffisante les phénomènes dus aux *gaz réels* et la formule obtenue est même très approximativement valable pour l'état liquide. L'équation de Van der Waals permet de calculer le volume réel des N molécules qui constituent le volume moléculaire d'un gaz quelconque, dans les conditions normales; d'autre part, Clausius, puis Maxwell, ont déduit le diamètre des molécules, supposées sphériques, d'un gaz de la mesure de son coefficient de viscosité. En combinant ces deux relations, on obtiendra la constante d'Avogadro (Van der Waals, 1873). Lorsqu'on utilise les données relatives à l'argon (gaz monoatomique), la valeur trouvée pour N est $6,2.10^{23}$, soit 620.000 milliards de milliards de molécules (J. Perrin).

Ce nombre est très voisin de : $N = 6,06.10^{23}$, qui paraît aujourd'hui le plus exact et qui résulte, ainsi que nous le verrons dans la seconde partie, de la mesure de la charge électrique de l'électron (Millikan, 1917).

En utilisant ce dernier nombre, voici les valeurs que l'on obtient

pour quelques-unes des grandeurs fondamentales de l'atomistique :

Nombre de molécules dans un centimètre cube de gaz à 0° et 760 mm	$2,705.10^{19}$
Masse de l'atome d'hydrogène (en grammes).	$1,66.10^{-24}$ g.
Vitesse moyenne de la molécule d'hydrogene à 0° et sous la pression de 760 mm.....	1800 m/sec.
Energie cinétique moyenne de translation d'une molécule gazeuse à 0° (en ergs)....	$5,6.10^{-14}$ ergs
Libre parcours moyen dans les conditions normales (0°-760 mm.).....	10^{-5} cm environ
Nombre de chocs d'une molécule, par seconde (0°-760 mm.).....	5.10^{9} environ
Diamètre de la molécule d'hélium.....	2.10^{-8} cm

Pour réunir sur une lile unique et sans intervalles toutes les molécules contenues dans un centimètre cube d'hélium, on voit aisément qu'on serait obligé de faire 200 fois le tour de la Terre!

Tous ces nombres, devant lesquels l'imagination reste confondue, nous sont-ils vraiment accessibles? Nous allons montrer qu'aujourd'hui leur calcul repose, en effet, sur des bases *expérimentales* inébranlables.

b) Mouvement brownien dans les Liquides et dans les Gaz. — Van t' Hoff a montré que les lois des gaz parfaits sont applicables aux solutions diluées, la pression osmotique (pression due aux seules molécules dissoutes) jouant, ici, le rôle de la pression gazeuse, et cela quelle que soit la grosseur de la molécule dissoute (lois de Raoult), la molécule de sucre qui contient 45 atomes et celle du sulfate de quinine (plus de 100 atomes), étant équivalentes à celles qui ne sont formées que d'un ou deux atomes.

Une remarque très simple, faite par M. Perrin, montre immédiatement que la théorie cinétique s'étend à l'état fluide en général. Une molécule d'alcool éthyliquo, dit-il, dissoute dans l'eau, a la même énergie cinétique qu'une molécule d'un gaz, elle l'aura encore si l'on change le dissolvant, donc au sein de l'alcool éthylique lui-même. L'énergie moléculaire est donc la même dans un liquide et dans un gaz.

Par une généralisation hardie, mais conforme au *principe de l'équipartition de l'énergie cinétique,* M. Perrin admet ensuite que l'énergie restera encore la même si la molécule s'agrège à d'autres et constitue une particule, une poussière de dimensions visibles. De fines particules en suspension dans un liquide prendront ainsi part à l'agitation moléculaire et apparaitront, au microscope, animées de mouvements irréguliers, spontanés et perpétuels.

Or, c'est là, précisément, le phénomène du *mouvement brownien* auquel donnent lieu les suspensions de granules microscopiques (émulsions, *solutions colloïdales*), phénomène observé la première fois par le botaniste Brown, en 1827. M. Gouy a démontré, en 1888, que ce mouvement ne pouvait provenir que du bombardement incessant des granules par les molécules du liquide intergranulaire.

Cependant, pour que le mouvement brownien puisse être considéré non seulement comme une *image agrandie*, mais comme une *preuve* de l'agitation moléculaire des fluides, il faut qu'il conduise à des données quantitatives du même ordre que celles qu'on obtient à partir des propriétés des gaz. C'est ce qu'ont établi les belles recherches de M. Perrin, qui ont porté sur des émulsions *parfaitement uniformes* (obtenues par centrifugation fractionnée) de gomme-gutte et de mastic (1).

Si les grains d'une émulsion en équilibre se comportent comme les molécules d'un gaz, ils doivent se répartir en hauteur de la même manière que les molécules d'un gaz sous l'action de la pesanteur, c'est-à-dire vérifier la loi de Laplace pour la raréfaction de l'air en fonction de l'altitude (diminution de la densité suivant une progression géométrique). M. Perrin a compté, au microscope, les grains situés sur des tranches horizontales, distantes de quelques μ, dans une goutte d'émulsion de gomme-gutte ou de mastic placée dans une cuve de Zeiss de 0,1 mm. de profondeur.

Voici, à titre d'exemple, les données relatives à une série d'expériences :

Emulsion de gomme-gutte dans l'eau.
Température : 20°-24.
Rayon des grains : 0,212 μ.
Nombre de grains comptés : 13000.

Altitudes des plans visés....	5 μ	35 μ	65 μ	95 μ
Concentration des grains....	100	47	22,6	12
Progression géométrique....	100	48	23	11,1

Les résultats moyens de très nombreuses expériences montrent que la loi de Laplace se trouve vérifiée d'une manière remarquable; ils conduisent, pour la constante d'Avogadro, à la valeur (précision : 3 0/0) :

$$N = 6,83.10^{23}$$

Ainsi, une émulsion se comporte comme un gaz extrêmement

(1) J. Perrin, *Ann. de Chim. et de Phys* (8), 1909, t. **18**, p. 5; et *loc. cit.*

pesant, comme une atmosphère à molécules énormes et déjà visibles, dont la molécule-gramme est de l'ordre de 100.000 tonnes. Dans uue pareille atmosphère, il suffit de s'élever de quelques microns pour voir sa densité diminuer de moitié, tandis que cette variation n'a lieu que pour une hauteur de 5 km. dans l'oxygène et de 80 km. dans l'hydrogène.

On peut remarquer que dans les expériences précédentes, M. Perrin a simplement appliqué aux émulsions une loi des gaz, c'est-à-dire une propriété moyenne d'un grand nombre de molécules, d'un état de régime permanent; mais, puisque les granules des émulsions sont visibles, on peut étudier le mouvement brownien en lui-même et par là, atteindre par d'autres méthodes les grandeurs moléculaires.

En appliquant les principes de la mécanique statistique à l'analyse du mouvement brownien, M. Einstein est arrivé à formuler les lois théoriques du mouvement de translation, du mouvement de rotation et de la diffusion des granules (1), que MM. Perrin et L. Brillouin ont ensuite vérifiées expérimentalement, et d'où ils ont déduit pour N les valeurs suivantes :

Mouvement brownien des Emulsions.	Agitation de translation.....	$6,88 \times 10^{23}$
	Agitation de rotation.....	$6,5 \times 10^{23}$
	Diffusion.....	$6,9 \times 10^{23}$

D'autres expériences ont été faites depuis par M. Nordlund, qui a observé de fines gouttelettes de mercure en suspension dans l'eau, et qui a trouvé (2) :

$$N = 5,9 \times 10^{23}$$

En 1915, M. Westgren, de Stockholm, a étudié très complètement, par les méthodes de M. Perrin, des solutions colloïdales d'or, d'argent et de sélénium (particules de 6,5 à 13 cent millièmes de millimètre), il a obtenu pour N :

$$N = 6,05 \times 10^{23}$$

valeur estimée exacte à 0,5 0/0 près (3).

Il n'y a pas de raison pour que le mouvement brownien décou-

(1) A. Einstein, *Ann. der Phys.*, 1905, t. **17**. p. 549; 1906, t. **19**, p. 371; 1907, t. **22**, p. 569.

(2) Nordlund, *Zeitsch. Phys. Chem.*, 1914, t. **87**, p. 40.

(3) Westgren, *Zeitsch. Phys. Chem.*, 1914-1915, t. **89**, p. 63; *Zeitsch anorg. Chem.*, 1915, t. **93**, p. 231.

vert dans les émulsions liquides ne s'observe pas également dans les émulsions gazeuses, c'est-à-dire sur de très fines particules présentes dans un gaz. C'est, en effet, ce que put expérimentalement établir M. de Broglie, en 1908. En aspirant la poussière métallique provenant de la condensation des vapeurs émises par un arc électrique dans un récipient en verre placé sous un microscope et fortement éclairé par un faisceau de lumière horizontal, M. de Broglie vit les particules situées dans le plan focal de l'objectif animées de mouvements browniens. En outre, M. de Broglie observa que certaines de ces particules sont électrisées, les unes positivement, les autres négativement. Mettant à profit cette propriété et utilisant, l'année suivante, de fines gouttes d'eau condensées sur de la fumée de tabac, M. de Broglie fit une étude quantitative du vif mouvement brownien observé. La valeur de la constante d'Avogadro qu'on peut en déduire est de l'ordre de grandeur attendu (1).

Des mesures analogues furent faites par M. E. Weiss (2) et d'autres auteurs en 1911. Vers la même époque, M. Fletcher entreprit au Laboratoire du Professeur Millikan, à Chicago, une série de mesures très soignées sur *une seule et même particule*, une fine gouttelette d'huile électrisée, maintenue en suspension dans l'air raréfié et dont il étudia, d'une part, la mobilité dans un champ électrique, et, d'autre part, les fluctuations dans la durée de chute entre deux points donnés (deux fils réticulaires de l'oculaire du microscope d'observation). Cette méthode élimine toute incertitude provenant de la différence certaine que présentent les dimensions de particules différentes (3).

De nouvelles mesures, effectuées en 1914, il résulte, pour N, la valeur (à 2 0/0 près) :

$$N = 6,03 \times 10^{23}$$

c) Opalescence critique. — Il n'est pas nécessaire que l'hétérogénéité qui rend visible le mouvement brownien, et, par suite, l'agitation moléculaire dans un liquide ou dans un gaz, soit due à la présence de grosses particules étrangères, elle peut se former dans le fluide lui-même; ce serait alors un essaim de molécules suffisamment important pour être décelé. La théorie cinétique

(1) M. de Broglie, *C. R.*, 1908, t. **146**, p. 624 et 1010; 1909, t. **148**, p. 1316; *Le Radium*, 1909, t. **6**, p. 203.

(2) E. Weiss, *Phys. Zeitsch.*, 1911, t. **12**, p. 630.

(3) H. Fletcher, *Phys. Zeitsch.*, 1911, t. **12**, p. 208; *Le Radium*, 1911, t. **8**, p. 279.

laisse, en effet, prévoir que, dans un fluide en équilibre, des irrégularités dans la distribution des molécules doivent constamment se produire, provoquant localement des raréfactions ou des condensations de molécules, c'est-à-dire des *fluctuations de densité* qui, peut-être, peuvent tomber sous nos sens.

C'est à cette cause que M. Smoluchowski attribua, en 1907, un phénomène jusqu'alors mystérieux : *l'opalescence*, que présentent les fluides au voisinage du point critique (1). On sait que ce point est la limite commune de l'état gazeux et de l'état liquide ; lorsqu'on s'en approche, il se produit, en certains points, dans le gaz, des variations finies de densité, donnant naissance à de microscopiques portions de liquide ou de quasi-liquide, à contours diffus et qui, en diffractant latéralement la lumière, paraissent opalescentes et de coloration bleuâtre.

MM. Keesom et Kamerlingh Onnes ont mesuré l'intensité de cette lumière dans le cas de l'éthylène ($T_c = 11°,18$). L'application d'un théorème de Lord Rayleigh sur la diffraction de la lumière par de fines particules permet alors de déterminer N avec une approximation de 15 0/0 environ ; on a trouvé (2) :

$$N = 7,5.10^{23}$$

d) Le bleu du ciel. — Dans un gaz très éloigné du point critique, par exemple, l'oxygène ou l'azote de l'air, dans les conditions ambiantes, les fluctuations de densité dont nous venons de parler doivent aussi se produire. Et cet effet, qui est alors d'une extrême petitesse, peut devenir facilement accessible s'il intéresse une masse suffisante de gaz. Telle est l'explication que l'on donne aujourd'hui de la belle couleur bleue que présente le ciel pendant le jour. Sans poésie, mais en vérité, on peut dire que la couleur du ciel est simplement celle des milieux troubles.

En 1899, Lord Rayleigh était déjà parvenu à cette conclusion, à la suite de ses recherches théoriques sur la diffraction ou diffusion de la lumière blanche par un grand nombre de très fines particules se comportant comme des sources incohérentes (3).

L'intensité de la lumière diffusée est, en effet, en raison inverse de la 4e puissance de la longueur d'onde, c'est-à-dire que les radiations violettes sont seize fois plus diffusées que les radiations

(1) Smoluchowski, *Bull. Acad. des Sc. de Cracovie*, 1907, p. 1057; *Ann. d. Phys.*, 1908, t. **25**, p. 205.

(2) Kammerlingh Onnes et Keesom, *Comm. from Phys. Lab. of Leiden*, 1908, p. 104 *b*; Keesom, *Ann. der Phys.*, 1911, t. **25**, p. 591.

(3) Rayleigh, *Phil. Mag.*, 1871, t. **41**, p. 107 et 447; 1899, t. **47**, p. 375.

rouges, d'où coloration bleue de la lumière diffusée, à cause de la prédominance énorme des couleurs de faible longueur d'onde.

Le contrôle expérimental, réalisé à une altitude suffisante, pour éviter la diffusion due aux poussières de l'air (vase atmosphérique), doit fournir, si la théorie est correcte, une nouvelle valeur de la constante d'Avogadro.

Des expériences préliminaires ont été faites à ce sujet, au Mont Blanc, en 1910, par MM. Bauer et Moulin (1), puis, au Mont Rose, par M. Léon Brillouin. Les nombres obtenus sont de l'ordre de grandeur prévu.

En utilisant les mesures de transparence atmosphérique faites à l'observatoire américain de Mount-Wilson, M. Fowle publia, en 1914, une valeur de N, égale à :

$$N = 6,05 \times 10^{23}$$

et estimée correcte à moins de 1 0/0 près (2).

Cependant, en mettant en œuvre des moyens expérimentaux très délicats, M. Cabannes a pu observer la diffusion de la lumière par un gaz pur, au laboratoire; et des mesures qu'il a faites, tout récemment (1921), sur l'argon, lui ont fourni pour N la valeur :

$$N = 6,90 \times 10^{23}$$

comportant une erreur probable de 3 à 4 0/0 (3).

4. *Les propriétés des particules* α. — Dans les méthodes qui précèdent, nous n'avons pu atteindre l'atome qu'à travers certaines hypothèses que l'expérience a pleinement justifiées, mais qui font cependant de ces méthodes des voies d'accès indirectes. Les phénomènes de *radioactivité* (4), à la découverte desquels sont glorieusement attachés les noms de H. Becquerel, P. Curie et Mme Curie, nous permettent, au contraire, de saisir l'atome directement, parce qu'ils nous donnent prise sur l'*atome individuel* lui-même.

En subissant leur désintégration spontanée, les corps radioactifs émettent trois espèces de rayons désignés par les lettres α, β et γ. Les rayons γ sont des ondes électromagnétiques extrême-

(1) Bauer et Moulin, *C. R.*, 1910, t. **151**, p. 864.

(2) F. E. Fowle, *Astrophys. Journ.*, 1914, t. **40**, p. 435. Ce nombre corrigé, suivant M. Cabannes (*Ann. de Phys.*, 1921, t. **15**, p. 56), pour tenir compte de l'anisotropie des molécules des gaz de l'air devient : $N = (6,54 \pm 0,12)10^{23}$.

(3) J. Cabannes, *Ann. de Phys.*, 1921, t. **15**, p. 5.

(4) Ouvrages généraux sur la Radioactivité : Mme Curie, *Traité de Radioactivité* (2 vol. Gauthier-Villars, 1910); F. Soddy, *Le Radium*, traduit de l'anglais et mis au courant des plus récentes découvertes, par A. Lepape (F. Alcan, Paris, 1921).

ment courtes, analogues au rayons X. Les rayons β, que nous retrouverons plus loin, sont des particules électrisées négativement. Quant aux rayons α, auxquels nous devons tant de nos connaissances sur la structure même des atomes (2e partie), nous allons voir quelles informations ils nous apportent sur l'existence même de ces derniers.

Comme les rayons β, les rayons α sont de nature *particulaire*, ainsi qu'on peut s'en rendre compte en examinant, au microscope, une étroite plage d'un écran de sulfure de zinc frappé par un faisceau de rayons α. Si ce faisceau est peu intense, on voit la plage lumineuse se résoudre en une multitude de points brillants sur fond noir (spinthariscope de Crookes). Sur ce phénomène est basée une méthode de dénombrement des particules α (Regener, 1908).

Mais, à la différence des rayons β, les rayons α transportent des charges d'électricité positive. En mesurant la charge communiquée à un plateau conducteur placé dans le vide, par un faisceau de particules α d'intensité connue, MM. Rutherford et Geiger ont trouvé que chaque particule α porte une charge positive égale à $9,22 \times 10^{-10}$ U. E. S., c'est deux fois la charge que transporte l'atome d'hydrogène dans l'électrolyse (1).

Il résulte du fait qu'ils sont électrisés que les rayons α peuvent être déviés par les champs électrique et magnétique. L'étude de ces déviations permet de déterminer, d'une part, leur masse, connaissant leur charge électrique, et d'autre part, leur vitesse. Sir E. Rutherford a ainsi trouvé que les particules α avaient la même masse que l'atome d'hélium (4 fois celle de l'atome d'hydrogène) et qu'elles étaient émises avec une vitesse de l'ordre de 20.000 kilomètres par seconde (2).

De l'ensemble de ces données, on ne peut manquer de conclure que les particules α sont des atomes d'hélium électrisés positivement et animés de l'extraordinaire vitesse de 20.000 kilom. par seconde. Cette conclusion s'est trouvée corroborer deux faits importants antérieurement découverts : 1° le fait que tous les minéraux radioactifs contiennent de l'hélium ; 2° la démonstration directe de la production d'hélium par le radium, observée pour la première fois par Sir W. Ramsay et M. Soddy en 1903 (3).

Cependant, par une expérience décisive, MM. Rutherford et

(1) Rutherford et Geiger, *Proc. Roy. Soc. A.*, 1908, t. **81**, p. 162

(2) Rutherford, *Phil. Mag.*, 1903, t. **5**, p. 177; *id.*, 1906, t. **12**, p. 348.

(3) Ramsay et Soddy, *Proc. Roy. Soc. A.*, 1903, t. **72**, p. 204; 1904, t. **73**, p. 346.

Royds ont établi, en 1909, l'identité de la particule α et de l'atome d'hélium, en montrant que des particules α accumulées en dehors de la substance qui leur a donné naissance fournissent de l'hélium.

La source de particules α employée fut l'émanation du radium, qui se détruit de moitié en 3,85 jours, en expulsant, lorsqu'elle est en équilibre avec les corps qui en dérivent immédiatement : les radium A, B et C, 3 particules α (Émanation, RaA, RaC) pour chaque atome d'émanation qui se détruit.

L'émanation, après une purification fort délicate fut introduite dans le tube de verre A (*fig.*. 1), soudé à un tube plus large et placé, grâce au rodage C, dans un tube de grand diamètre T, où l'on fit ensuite un vide absolu, à l'aide d'une pompe à mercure, puis du tube F, rempli de charbon de noix de coco et plongé dans l'air liquide.

Le tube de verre A avait une longueur de $1^{cm},5$ et une épaisseur de paroi de 1/100 millimètre. Il était imperméable aux gaz ordinaires, et notamment à l'hélium (ainsi que des expériences spéciales l'avaient établi); mais il se laissait facilement traverser par les particules α, ainsi qu'on s'en rendait compte en approchant un écran de sulfure de zinc.

Les particules α qui traversaient le tube A se rassemblaient dans le tube T et en soulevant le réservoir à mercure H on pouvait, à loisir, comprimer le gaz éventuellement présent en T dans le petit tube capillaire à électrodes V et examiner son spectre. Au bout de deux jours, le spectre contenait la raie jaune de l'hélium et après 6 jours d'accumulation des particules α, tout le spectre de l'hélium était visible.

Cette belle expérience montre, sans qu'aucun doute soit possible, qu'après neutralisation de sa charge électrique et réduction de son extraordinaire vitesse, la particule α devient simplement un atome d'hélium. C'est aussi la preuve la plus directe et la plus décisive que nous possédions de la structure moléculaire de la matière (1).

On se rend compte, immédiatement, qu'un calcul simple nous permettra de déduire la constante d'Avogadro de cette propriété des particules α. Après avoir compté ces particules, il suffira de mesurer le volume d'hélium engendré.

a) Le dénombrement des particules α a été effectué sur le polonium, par Regener (2), en 1908, et par Mme Curie et M. Debierne (3)

(1) Rutherford et Royds, *Phil. Mag.*, 1909, t. 17, p. 281.

(2) Regener, *Sitzber. d. k. Preuss. Ak. d. Wiss.*, 1909, t. 38, p. 948.

(3) Mme Curie, *Le Radium*, 1911, t. 8, p. 354 et *Journ. de Phys. et le Radium*, 1920, t. 1, p. 12.

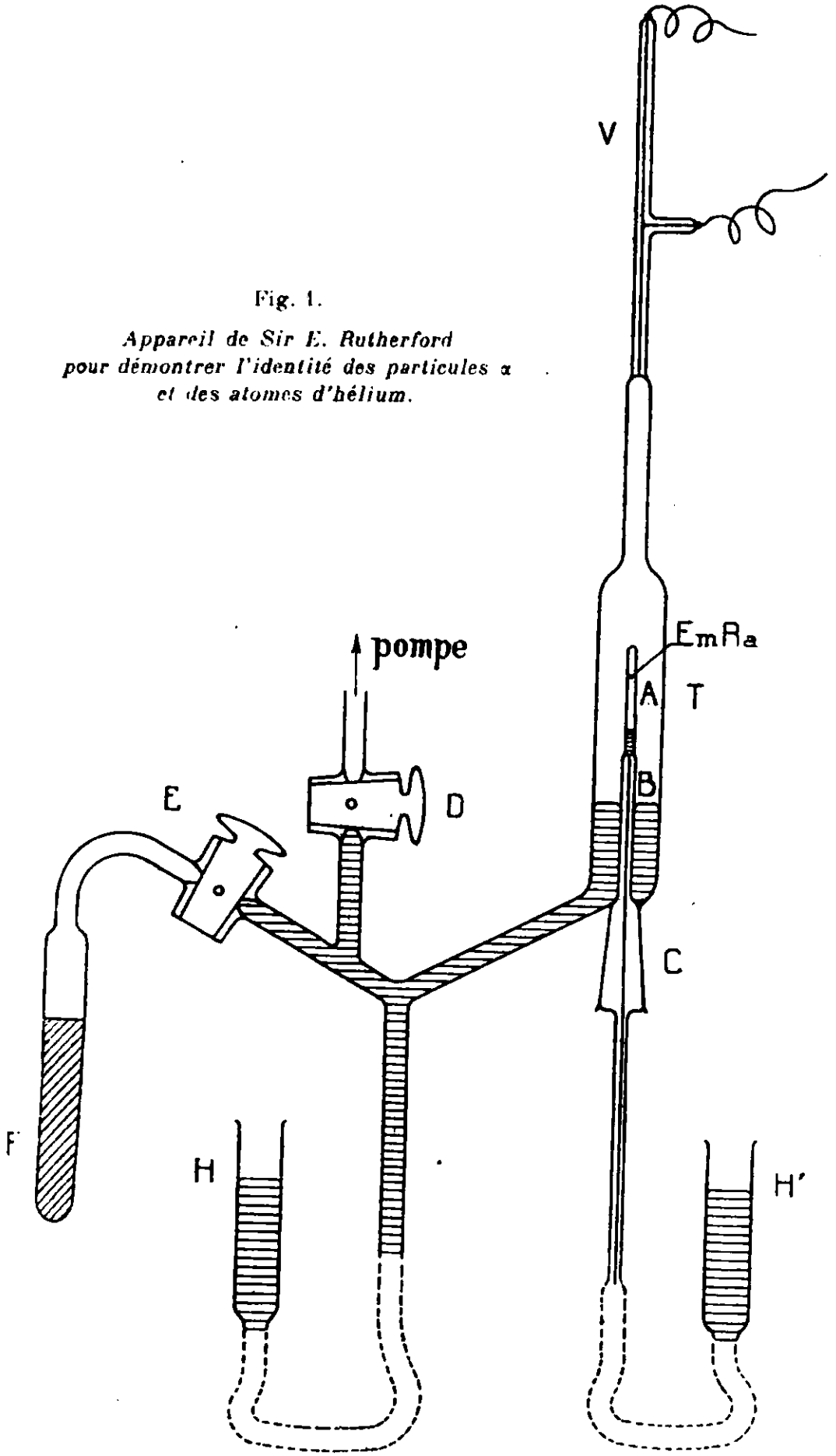


Fig. 1.

Appareil de Sir E. Rutherford pour démontrer l'identité des particules α et des atomes d'hélium.

en 1911, et sur le radium par MM. Rutherford et Geiger (1), en 1908.

Ces divers auteurs ont employé, soit la méthode optique des scintillations, soit la méthode électrique, beaucoup plus précise. Celle-ci consiste à enregistrer photographiquement les impulsions subies par l'aiguille d'un électromètre, en relation avec une chambre d'ionisation, où l'on reçoit, une à une, les particules α émises par la source étudiée. On doit naturellement tenir compte du poids de substance radioactive employé et de l'angle solide dont on recueille les particules α.

A l'aide du galvanomètre à corde, MM. Rutherford et Geiger sont parvenus à enregistrer mille impulsions par minute, et à différencier deux particules α qui se suivent à 1/100 seconde d'intervalle.

Il résulte de ces mesures qu'un gramme de radium expulse $3,57 \times 10^{10}$ (35 milliards) de particules α par seconde (2). Une nouvelle estimation, toute récente, faite par d'autres auteurs (1920), donne $(3,72 \pm 0,02)\,10^{10}$. C'est là, la vitesse même de destruction du radium : 35 milliards des atomes contenus dans un gramme de radium se désintègrent chaque seconde.

b) Le volume d'hélium engendré par les particules α a été déterminé par de nombreux expérimentateurs. Des mesures très précises ont été faites par MM. Rutherford et Boltwood, en 1911. Ces auteurs ont opéré sur 192 milligrammes de chlorure de radium d'où ils ont extrait 6,58 millimètres cubes d'hélium après 83 jours et, dans une autre expérience, 10,38 millimètres cubes d'He en 132 jours; ce qui correspond à une production d'hélium de 164 millimètres cubes par gramme de radium *en équilibre radioactif* et par an (3). La valeur de N est alors (4) :

$$N = 6,15.10^{23}$$

(1) Rutherford et Geiger, *Proc. Roy. Soc. A.*, 1908, t. **81**, p. 141.
(2) Sir E. Rutherford, *Phil. Mag.*, 1914, t. **28**, p. 320.
(3) Rutherford et Boltwood, *Phil. Mag.*, 1911, t. **22**, p. 586.
(4) Nombre de particules α produites en un an par 1 gr. de Ra en équilibre radioactif $= \underbrace{3,57 \times 10^{10} \times 4}_{\text{Nombre de particules } \alpha \text{ produites par seconde par 1 gr. Ra en équilibre radioactif.}} \times \underbrace{31.536.000}_{\text{Nombre de secondes dans une année.}} = 4,503.10^{18}$;

Volume moléculaire = 22410 cc.

d'où : $$N = \frac{4,503.10^{18} \times 22410}{164 \times 10^{-3}} = 6,15.10^{23}$$

Des expériences poursuivies immédiatement avant la guerre, par Mme Curie et M. Debierne, sur une solution de polonium ont fourni pour N les valeurs récemment publiées (1) :

$$N = 6,5.10^{23} \text{ et } 7,0.10^{23}$$

5. *L'énergie rayonnante et la loi de Planck.* — On peut remarquer que dans la série des preuves de la réalité des atomes, nous avons fait intervenir dans notre démonstration expérimentale un nombre toujours plus restreint de ces derniers, jusqu'à un seul, avec la particule α. Il pourra sembler paradoxal que la démonstration, tout en restant expérimentale, est encore possible, même sans atome du tout. Mais cette constatation montre simplement l'étroite parenté des phénomènes les plus divers et l'unité profonde qui réside au sein des manifestations multiples par lesquelles la Nature se rend sensible à nous. On peut, en effet, tirer la constante d'Avogadro de la loi de distribution de l'énergie dans le spectre, loi formulée par le Prof. Planck, en 1900 (2).

Lorsqu'on porte un corps à une température de plus en plus élevée, il rayonne de l'énergie, d'abord sous forme obscure (chaleur rayonnante), puis, en outre, sous forme de lumière visible, la quantité totale d'énergie rayonnée par seconde et par unité de surface étant proportionnelle, suivant la loi de Stéfan, à la 4e puissance de la température absolue, dans le cas du *radiateur intégral* ou corps noir. L'étude, au spectroscope, de la composition de l'énergie rayonnée montre que si le corps est dénué de toute émission sélective (et par suite, aussi, de toute absorption sélective, d'où son nom de corps noir), le spectre est parfaitement continu et contient toutes les longueurs d'ondes possibles. Si on mesure, alors, à l'aide d'un bolomètre, par exemple, l'intensité de l'énergie rayonnée pour chaque longueur d'onde, on constate que cette intensité présente toujours un maximum, et que celui-ci se déplace vers les courtes longueurs d'onde, au fur et à mesure que la température s'élève (loi de Wien). Ainsi, dans le spectre solaire, l'intensité maxima est située dans le jaune, pour l'arc électrique, le maximum se trouve encore dans l'infra-rouge. Or, M. Planck est parvenu à trouver l'expression de cette loi de distribution spectrale de l'énergie rayonnante; sa formule, assez compliquée, est très bien vérifiée par l'expérience. Entre autres constantes, cette

(1) A. Debierne, Thèse de Doctorat, Paris, 1914; Mme Curie, *Journ. de Phys. et le Radium*, 1920, t. 1, p. 12.

(2) M. Planck, *Ann. der Phys.*, 1901, t. 4, p. 553.

formule contient le nombre N, et la valeur de N qui résulte des mesures spectrophotométriques est :

$$N = 6,06.10^{23}$$

en excellent accord, on le voit, avec les autres déterminations.

La formule de Planck exige que l'énergie se distribue entre les diverses radiations simples, quand l'équilibre est réalisé, par unités indivisibles ou *quanta*, dont la valeur ε varie d'ailleurs avec la longueur d'onde λ (ou la fréquence ν) suivant la relation proportionnelle :

$$\varepsilon = h\nu$$

h étant un facteur constant (constante de Planck).

Cette variation par sauts brusques, par unités indivisibles, est une conséquence qui heurte violemment nos idées concernant la nature de l'énergie (1). Cependant, puisque les quanta peuvent recevoir toutes les valeurs possibles entre de larges limites, il ne semble pas que la discontinuité qu'ils expriment soit liée à l'énergie elle-même; ce peut être la trace profondément persistante de la double discontinuité de la matière (par ses atomes et dans ses atomes), source de toute énergie (voir 2e partie).

La grandeur représentée par la constante h de Planck est ce que l'on appelle, en mécanique, une *action*, c'est-à-dire le produit d'une énergie par un temps ou d'une quantité de mouvement par une longueur (moment de quantité de mouvement ou quantité de mouvement angulaire). Nous n'en possédons aucune traduction physique, nous pouvons seulement dire que c'est une grandeur discontinue, dont l'unité a la valeur h.

En combinant, à la formule de Planck, la loi de Stéfan, on trouve pour h la valeur (2) :

$$h = 6,55 \times 10^{-27} \text{ erg : sec.}$$

De sorte que les quanta d'énergie rayonnante dans la partie visible du spectre, pour $\lambda = 5000$ Å, par exemple, sont de :

$$\varepsilon = h\nu = 6,55 \times 10^{-27} \frac{3.10^{10}}{5.10^{-5}} = 4.10^{-12} \text{ erg.}$$

(1) On sait avec quel succès la *théorie des quanta* a pu rendre compte de la loi de variation de la chaleur spécifique des solides en fonction de la température (Conférence de M. Bauer, dans *Les idées modernes sur la constitution de la matière*, *loc. cit.*); nous verrons plus bas son rôle important dans l'interprétation d'autres phénomènes de rayonnement (2e partie).

(2) Coblentz, *Scient. Pap. Bureau of Standards*, Washington, 1920, nos 357 et 360.

C'est environ 100 fois la valeur de l'énergie cinétique moyenne de translation d'une molécule gazeuse à 0° ($E_0 = 5,6.10^{-14}$ erg).

D'autres phénomènes, ainsi que nous le verrons plus loin, permettent de déterminer h avec une grande précision. Ce seront donc autant de nouveaux moyens de calculer la constante d'Avogadro et, par suite, autant de nouvelles preuves de la réalité des atomes.

Mais les méthodes les plus précises que nous possédions pour obtenir N dérivent de la mesure de la charge de l'atome d'électricité ou *électron*, nous les envisagerons au début de la seconde partie, en abordant l'étude des constituants de l'atome. Nous nous bornerons à indiquer ici la valeur qui s'en dégage pour N :

$$N = 6,062.10^{23}$$

la précision étant du millième (A. Millikan, 1917).

Pour terminer, nous allons esquisser rapidement la preuve, également directe et irréfragable de la structure atomique de la matière, que nous apportent les travaux récents sur les rayons X et montrer comment ils nous permettent de déterminer les dimensions des atomes.

6. *Les rayons X et la structure des cristaux.* — Grâce aux particules α des corps radioactifs, nous pouvons *voir* individuellement des atomes, mais cela tient à l'énorme différenciation que présentent ces particules sur les molécules de la matière ordinaire, par suite de leur formidable énergie cinétique.

Ainsi, les particules α dont la vitesse est de 20.000 km. par seconde possèdent une énergie cinétique qu'on évalue facilement à $1,3 \times 10^{-5}$ ergs, c'est-à-dire 400 millions de fois l'énergie cinétique des mêmes atomes d'hélium dans les conditions ordinaires. En fait, quand nous contemplons les scintillations produites par les particules α, ce sont les effets de cette énergie énorme que nous percevons, et non l'atome lui-même.

La dimension des plus petits objets directement visibles avec les microscopes les plus puissants est environ 2×10^{-5} cm. (2 dix-millièmes de millimètre) — c'était l'ordre de grandeur des granules des émulsions de M. Perrin. — Avec les dispositifs ultramicroscopiques, celui de MM. Cotton et Mouton, par exemple, qui fournissent, non plus une image de l'objet, mais une simple tache de diffraction, on peut descendre jusqu'à une dimension trente fois plus petite (6×10^{-7} cm.), mais ceci est encore plus de 10 fois la dimension que la théorie cinétique des gaz attribue aux molécules.

Grâce aux rayons X, nous parvenons à prolonger l'optique de la lumière visible jusqu'à voir sur la plaque photographique les taches de diffraction produites par les atomes eux-mêmes. Les cristaux, milieux continus pour les ondes de la lumière visible, ne peuvent dissimuler la discontinuité de leur structure aux fines ondulations des rayons X.

On sait que la lumière ordinaire peut être décomposée en radiations simples, soit par dispersion à travers un prisme transparent, soit par diffraction, au moyen d'un réseau. Un réseau est constitué par une série de fentes parallèles très fines, séparées par des intervalles obscurs égaux. On le réalise en traçant sur une lame de verre plane ou concave, réfléchissante ou transparente, des traits parallèles, très rapprochés (plusieurs centaines par millimètre). La lumière réfléchie ou réfractée par un pareil réseau est brisée en un grand nombre de petits faisceaux qui peuvent interférer; il en résulte la production d'un spectre pur, dont chaque longueur d'onde se déduit très simplement de l'angle de déviation et de l'équidistance des traits du réseau. Inversement, la longueur d'onde supposée connue, on peut déterminer la distance des traits du réseau.

Plusieurs expériences, de Haga, Walter et Pohl, Sommerfeld et Koch (1912), avaient établi que si les rayons X sont de nature ondulatoire, leurs longueurs d'onde devaient être de l'ordre de 10^{-9} cm., soit 10.000 fois moindre que celui de la lumière visible.

Pour observer leur diffraction, il faudrait un réseau mille fois plus serré que les plus parfaits des réseaux existants. M. von Laue eut alors l'idée, en 1912, que les réseaux cristallins, s'ils existent réellement, réaliseraient peut-être cette condition. Effectivement, MM. Friedrich et Knipping annonçaient, peu de temps après, que les rayons X sont régulièrement diffractés par transmission à travers un cristal ordinaire de sel gemme, de fluorine, de calcite, etc... (1).

(1) W. Friedrich, P. Knipping et M. Laue, *Sitzungsb. k. Akad. Wiss. München*, 1912, p. 303. Un excellent exposé de cette capitale découverte et des travaux qui l'ont suivie sera trouvé dans une conférence de M. de Broglie (*Les Progrès de la Physique moléculaire*, conférences faites devant la Société de Physique, en 1913-1914, Gauthier-Villars, Paris, 1914), ou dans l'ouvrage de MM. W. H. et W. L. Brago : *Rayons X et structure cristalline*, traduit par Mme J. Rouvière (Gauthier-Villars, Paris, 1921).

Un progrès très important de la technique a été réalisé presque simultanément par MM. Debye et Scherrer (*Phys. Zeit.*, 1916, t. 17, p. 277; 1917, t. 18, p. 291) et par M. Hull (*Phys. Rev.* 1917, t. 10, p. 661, etc.) dont la méthode en exigeant des cristaux finement pulvérisés, permet d'atteindre la structure des cristaux microscopiqnes.

L'étude des taches de diffraction obtenues montre, en accord avec les prévisions théoriques, que le cristal fonctionne comme un réseau à trois dimensions, ou, plus simplement, suivant la remarque si féconde de M. W. L. Bragg (1), comme un empilage de lames transparentes à faces parallèles. En mesurant l'intensité des rayons X réfléchis sur une série de plans réticulaires parallèles, MM. Bragg observèrent des réflexions alternativement faibles et fortes, les centres diffractants étaient donc différents, ce qui suggéra aux auteurs que ce devaient être les *atomes* eux-mêmes qui, dans les cristaux, diffractaient les rayons X.

Les diagrammes de diffraction ont montré, en outre, que les centres de diffraction occupent exactement les *nœuds* du réseau géométrique régulier auquel doit précisément correspondre la structure des cristaux, d'après la belle théorie suggérée par Haüy, à la fin du XVIIIe siècle et développée par Bravais, Mallard, etc., au cours du XIXe siècle.

Les très nombreuses études faites dans ce domaine pendant ces années dernières ont toujours confirmé cette manière de voir, en établissant nettement les points suivants :

1° La matière cristallisée présente une structure réticulaire.

2° Les nœuds du réseau cristallin sont occupés, dans les composés minéraux, par les *ions* et non par des molécules identiques.

La structure du sel gemme, par exemple, est simplement celle d'un cube aux sommets duquel sont alternativement fixés les atomes ou plutôt les ions chlore et sodium.

En déformant le cube suivant un axe ternaire, de manière que l'angle de 90° prenne la valeur de 101°,55, nous obtenons la maille du réseau rhomboédrique, auquel correspond la structure de la calcite et des carbonates analogues. On observa qu'ici, les nœuds sont occupés, d'une part, par les atomes de calcium, et, d'autre part, par les groupes d'atomes CO^3, c'est-à-dire toujours par des *ions*.

Il paraît ainsi hors de doute que les éléments de structure des espèces minérales cristallisées ne sont pas les molécules, ni même les atomes, ce sont les ions. M. Born a montré, récemment, que les atomes des sels cristallisés sont, en effet, chargés électriquement (2).

(1) W. L. Bragg, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1913, t. 17, p. 43.

(2) Born et Landé, *D. ch. G.*, 1918, t. 20, p. 210; Born, *Ann. Phys.*, 1920, t. 61, p. 87.

Une nouvelle et toute récente confirmation de cette manière de voir ressort des recherches effectuées par M. L. Végard sur l'analyse, par les rayons X, des cristaux de *sels mixtes*. M. Végard trouve que les divers ions substituables sont groupés tout à fait au hasard dans un cristal de sel mixte, celui-ci n'est donc pas composé de molécules définies (1).

7. *Dimensions des atomes.* — La diffraction des rayons X par les cristaux permet, non seulement, de déterminer la symétrie et la structure de ces milieux, mais encore de calculer les distances mutuelles des atomes qui les constituent. On trouve ainsi que la distance des centres des atomes de carbone dans le diamant est de 1,54 A (1 Angström $= 10^{-8}$ cm.), que celle des centres des atomes de Cl et Na dans NaCl est de 2,80 A, etc.

De la comparaison des très nombreuses données de ce genre aujourd'hui acquises qu'a faite M. W. L. Bragg, il résulte que l'arrangement des atomes dans les cristaux est le même que celui de sphères de diamètres appropriés maintenues entre elles par simple contact. Cet auteur a pu, en effet, calculer les distances de deux atomes dans tous les cristaux, en ajoutant simplement deux nombres caractéristiques de chacun d'eux et qu'on peut regarder comme leurs rayons. L'accord entre ces résultats et les mesures a lieu à 10 0/0 près. Voici les nombres obtenus, par ce procédé, pour les diamètres d'un certain nombre d'atomes (2) :

Nombre atomique.	Élément.	Diamètre atomique.
3	Lithium	$3,00 \times 10^{-8}$ cm.
4	Glucinium	2,30
6	Carbone	1,54
7	Azote	1,30
8	Oxygène	1,30
9	Fluor	1,35
11	Sodium	3,55
12	Magnésium	2,85

(1) L. Végard, *Zeit. Physik.*, 1921, t. 5, p. 17. Cette substitution d'ions équivalents a été démontrée d'une autre manière, par MM. von Hevesy et Zeichmeister, dans l'élégante expérience que voici. Si l'on dissout dans la pyridine des quantités équimoléculaires de nitrate de plomb additionné de radium B (isotope de Pb) et de chlorure de plomb inactif et qu'on sépare ensuite ce dernier sel par cristallisation, on constate qu'il possède alors la moitié de l'activité du nitrate de plomb employé. En remplaçant le chlorure de plomb par un composé non ionisable, comme le nitrate de plomb-tétraphényle, celui-ci reste rigoureusement inactif (*Ber.*, 1920, t. 53 B, p. 410). Cette belle expérience, ainsi que celle de M. Végard, constituent des preuves directes et évidentes de la théorie des ions.

(2) W. L. Bragg, *Phil. Mag.*, 1920, t. 40, p. 169.

Nombre atomique.	Élément.	Diamètre atomique.
13	Aluminium	$2,70 \times 10^{-8}$ cm.
14	Silicium	2,35
16	Soufre	2,05
17	Chlore	2,10
19	Potassium	4,15
20	Calcium	3,40
22	Titane	2,80
24	Chrome	2,80
25	Manganèse	2,95
26	Fer	2,80
27	Cobalt	2,75
28	Nickel	2,70
29	Cuivre	2,75
30	Zinc	2,65
33	Arsenic	2,52
34	Sélénium	2,35
35	Brome	2,38
37	Rubidium	4,50
38	Strontium	3,90
47	Argent	3,55
48	Cadmium	3,20
50	Etain	2,80
51	Antimoine	2,80
52	Tellure	2,65
53	Iode	2,80
55	Cœsium	4,75
56	Baryum	4,20
81	Thallium	4,50
82	Plomb	3,80
83	Bismuth	2,96

Si l'on trace un diagramme (*fig.* 2), en portant en abscisses le nombre atomique, c'est-à-dire le rang de l'élément dans la série périodique de Mendéleeff, et, en ordonnées, le diamètre atomique, on obtient la courbe ci-dessous, d'allure périodique, tout à fait analogue à la courbe des volumes atomiques de Lothar Meyer. En tête de chaque période, apparaissent les métaux alcalins avec les plus grands diamètres (Cs = 4,75 A) suivis d'une très rapide, puis d'une lente décroissances vers les minima occupés par les éléments les plus électronégatifs, les halogènes : fluor, chlore, brome, etc.

Il est probable que ces nombres représentent les dimensions réelles des atomes, c'est-à-dire, ainsi que nous le verrons plus bas, le diamètre de la couche d'électrons superficiels.

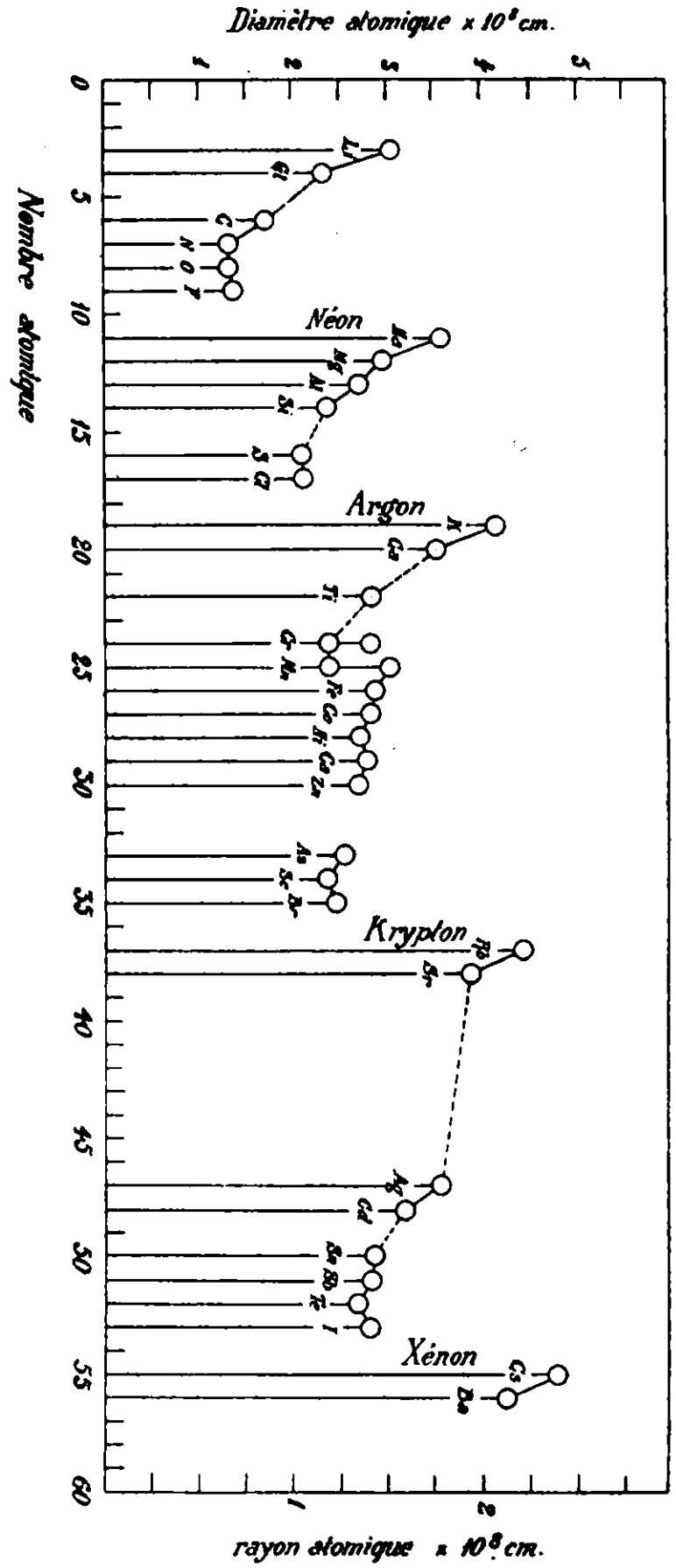


Fig. 2. — Variation du diamètre atomique en fonction du nombre atomique (M. W. L. Bragg).

Les formules de la théorie cinétique des gaz permettent de déduire le diamètre des molécules de la mesure du coefficient de viscosité, en supposant que les molécules se choquent comme des sphères dures et élastiques, ce qui est très approximativement exact dans le cas des gaz rares (monoatomiques), ainsi que M. Chapman l'a montré (1).

Or, des mesures de viscosité que M. Rankine a effectuées sur les gaz rares, en 1912, ce dernier déduit les diamètres atomiques suivants (2) :

Néon.....	$2,25.10^{-8}$ cm.
Argon	2,87 —
Krypton.....	3,10 —
Xénon.....	3,41 —

D'autre part, M. Bragg obtient, par extrapolation de la courbe précédente, les diamètres que voici, pour ces mêmes éléments :

Néon.....	$1,30.10^{-8}$ cm.
Argon	2,05 —
Krypton.....	2,35 —
Xénon.....	2,70 —

L'accord de ces deux séries de nombres est assez satisfaisant pour justifier les résultats de M. W. L. Bragg; et les différences sont bien dans le sens prévu, car il est vraisemblable qu'en se choquant les molécules n'arrivent jamais au contact et que le « rayon de choc », calculé par la théorie cinétique, doive être supérieur au rayon de contact des atomes dans les cristaux.

8. *Cristaux et molécules chimiques.* — On observe que la détermination des éléments cristallins par les rayons X place aux nœuds du réseau non des molécules, mais des *ions*, des atomes ou radicaux électrisés. C'est là une preuve nouvelle, assez inattendue mais irréfragable, de l'existence des ions. Ainsi, quand on dissout du chlorure de sodium dans l'eau, non seulement les ions préexistent au passage d'un courant électrique qui les révèle, mais à l'acte même de la dissolution, ils étaient déjà présents comme tels dans les cristaux de chlorure de sodium. Il est probable qu'ils doivent également exister comme tels dans les solutions concentrées, et cette remarque indique dans quelle voie il convient de chercher l'explication des anomalies présentées par les solutions concentrées d'électrolytes.

(1) S. Chapman, *Phil. Trans. Roy. Soc.* (A), 1916, t. **216**, p. 279.

(2) A. O. Rankine, *Proc. Roy. Soc.* (A), 1921, t. **98**, p. 360; *Phil. Mag.*, 1921, t. **42**, p. 601).

Cependant, on connait, parmi les substances organiques, de très nombreux corps cristallisés dont les dissolutions aqueuses ne contiennent certainement pas d'ions, car elles ne conduisent pas le courant électrique. Il semble donc qu'aux nœuds de leurs réseaux cristallins, il ne puisse se trouver que des *molécules* (1).

Et cette différence nouvelle entre la chimie organique et la chimie minérale montre qu'il doit exister deux types bien différents d'unions d'atomes par combinaison chimique : celui où les atomes ou radicaux sont lâchement liés et relèvent de la chimie des électrolytes et celui où une union plus intime rend la dissociation plus difficile, ce sont les non-électrolytes, domaine de la chimie organique. Entre ces deux classes bien tranchées, se placeraient les complexes de la chimie minérale, qui participent aux deux modes de liaison chimique que nous venons d'indiquer (voir fin de la 2e partie).

9. *Conclusion.* — Si l'on réunit dans un tableau comparatif, comme celui que voici les résultats obtenus pour la valeur de la constante d'Avogadro que nous avons cités, on ne peut manquer d'être frappé par leur éloquente convergence, malgré la diversité des phénomènes qui les ont fournis :

Tableau comparatif des valeurs obtenues pour la constante d'Avogadro.

(Nombre de molécules dans la molécule-gramme.)

	Viscosité des gaz (équation de Van der Waals).....	$N = 6,2 \times 10^{23}$
Mouvement browinen dans les Emulsions.	Répartition des grains en hauteur (J. Perrin).	6,83
	Agitation de translation (J. Perrin).....	6,88
	Agitation de rotation (J. Perrin).....	6,5
	Diffusion (L. Brillouin).....	6,9
	Agitation des grains (Nordlund).....	5,9
	Agitation des grains (Westgren).....	6,05
	Mouvement browinen dans les gaz (Flotcher).....	6,03
	Opalescence critique (Keesom et K. Onnes).....	7,5
	Bleu du ciel (Fowle).....	6,54
	Diffusion de la lumière par les gaz (Cabannes).....	6,90
	Volume d'hélium engendré par les particules α (Rutherford et Geiger).....	6,15
	Volume d'hélium engendré par les particules α (Mme Curie et Debierne).....	7,0
	Distribution de l'énergie dans le spectre (Planck).....	6,06
	Charge electrique de l'électron (Millikan).....	6,062

(1) Dans l'analyse cristalline des composés organiques, on éprouve une grande difficulté à fixer la position des atomes d'hydrogène, qui, à cause de la

Nous pouvons donc affirmer que les atomes existent.

Ainsi, cette matière rigide et rebelle, sur laquelle se brisent si souvent nos efforts musculaires et cérébraux, vient de nous livrer l'un des secrets de sa structure. Cependant, au fur et à mesure que l'homme essaie de la pénétrer, elle s'évanouit, pour ainsi dire, sous ses yeux. Echappant sans cesse à notre étreinte, son mystère se réfugie en des sanctuaires de moins en moins accessibles. Aujourd'hui, ce sont ces « centres électrisés » d'une inimaginable petitesse dont nous allons maintenant nous occuper.

2e partie. — Les données actuelles sur la constitution des atomes.

I. — Anciennes légendes et récentes hypothèses.

Poser le problème de la constitution des atomes, c'est énoncer celui de l'unité de la matière, car, pour nous, l'affirmation de la complexité des atomes sous-entend l'existence d'unités composantes communes à toutes leurs espèces. Comme nous l'avons vu déjà, à propos de la discontinuité de la matière, ici encore, la connaissance intuitive de l'homme a précédé, de longtemps, la démonstration scientifique. Aussi loin qu'elle puisse remonter dans le passé, l'histoire rencontre, en effet des vestiges de légendes et de mythes, le serpent « Ouroboros », et la « pierre philosophale », par exemple, qui impliquent la croyance en l'unité et même en l'évolution de la matière.

Des la création de la chimie moderne, l'idée de l'unité de la matière prit un corps scientifique dans l'hypothèse bien connue de Prout (1805), d'après laquelle les divers éléments résulteraient de condensations progressives du plus léger d'entre eux : l'hydrogène. Quelques années plus tard, notre grand chimiste J.-B. Dumas prêtait à cette manière de voir tout l'appui de son autorité. Cependant, les poids atomiques, sans cesse plus précis, des éléments, dont les recherches chimiques multipliaient le nombre, refusaient de s'insérer dans la série arithmétique simple de la théorie de Prout.

Cette discordance devait détourner nombre de chimistes de

simplicité de leur constitution, agissent comme centres diffusants très faibles pour les rayons X. D'intéressants résultats ont cependant été déjà obtenus (Herzog et Yancke, *Zeit. Phisik*, t. 3, p. 196; *Zeit. angew. Chem.*, 1921, t. 39, p. 885, etc.).

l'idée d'une unité fondamentale des éléments, cachée sous leur diversité apparente. Et cela, malgré les suggestions qu'offraient, en sens opposé, les analogies de propriétés physiques et chimiques de plus en plus nombreuses, analogies qui se trouvent résumées par la belle classification périodique des éléments de Mendéléeff, parue en 1869. Pour les savants qui consentaient alors à admettre l'existence de l'atome, celui-ci était littéralement insécable, constituant une réalité *sui generis*, indépendante, irréductible et intangible.

Il a fallu l'avènement de la dernière venue des sciences physico-chimiques : la Radioactivité, pour que notre regard puisse plonger jusqu'au cœur des atomes et que se révèlent à nous, dans la splendeur de phénomènes insoupçonnés et incroyables, la constitution ultime de la matière, son unité profonde et son pouvoir de transmutation.

Cet atome, dont nous venons de démontrer l'existence, de quoi est-il fait et comment sont organisés les éléments de sa structure ? La réponse à cette double question ne fera état que du témoignage des faits et seulement des faits bien établis. Sur certains points : la nature des constituants atomiques, l'existence et la charge positive du noyau atomique, par exemple, la réponse est nette et semble définitive, sur d'autres, tels que la composition des noyaux atomiques et la configuration des couches d'électrons périphériques, l'expérience est hésitante encore ; nous ne nous interdirons pas cependant, d'indiquer brièvement, à ce propos, parmi les nombreuses théories proposées, celles qui nous semblent les plus dignes aujourd'hui de retenir l'attention.

D'après les vues actuelles, la matière est faite d'électricité. Nous ne trouvons, en effet, en pénétrant dans l'atome, que des centres électrisés. L'un, le centre ou atome d'électricité négative est connu depuis longtemps : c'est l'*électron* ; il entre seul dans la composition de la région externe de l'atome. L'autre, le centre d'électricité positive, qui réside exclusivement au cœur de l'atome, dans le *noyau central*, est encore inconnu comme atome d'électricité positive, mais il s'identifie très vraisemblablement, suivant l'hypothèse hardie que Sir E. Rutherford a émise en 1914, avec le *noyau atomique de l'hydrogène*. Electrons et noyaux d'hydrogène voilà les éléments fondamentaux que la science actuelle a reconnus dans les atomes. Leurs modes d'organisation sont loin d'être complètement élucidés, mais ils correspondent globalement à l'hypothèse de Prout, de sorte que celle-ci rajeunie, précisée et complétée devient le dernier mot de la science qui se fait.

2. L'électron constituant négatif de tous les atomes.

Examinons d'abord comment fut découvert, isolé, mesuré et reconnu dans tous les atomes, l'électron ou atome d'électricité négative.

a) *L'électrolyse.* — Les lois de l'électrolyse, énoncées par Faraday, en 1833, suggèrent l'existence d'une unité ou atome d'électricité, si l'on admet l'existence de l'atome de matière (Helmholtz, 1881). Nous savons, en effet, qu'en intercalant dans le circuit d'un courant électrique une solution conductrice ou électrolyte (solution d'azotate d'argent, par exemple), il correspond toujours, au dépôt d'un ion-gramme sur chaque électrode, le passage de la même quantité d'électricité (96.500 coulombs), quelles que soient toutes les autres conditions de l'expérience : nature de l'électrolyte et des électrodes, concentration de la solution, température, intensité du courant... Un atome ou radical monovalent transporte toujours, dans l'électrolyse, la même charge électrique indépendante de sa nature matérielle. Il est donc vraisemblable que cette charge élémentaire jouit d'une existence propre et constitue l'unité naturelle ou atome d'électricité. Sa valeur e se déduit directement des lois de Faraday et de la constante d'Avogadro N. Nous avons, en effet, pour l'ion-gramme d'hydrogène (1 gr.) ou N atomes d'hydrogène, une quantité d'électricité transportée égale à :

$$Ne = 96500 \times 3 \times 10^9 = 2,895 \times 10^{14} \text{ U. E. S. C. G. S.}$$

d'où, si :

$$N = 6,062 \times 10^{23} ; \qquad e = 4,774 . 10^{-10} \text{ U. E. S. C. G. S.}$$

Inversement, si nous déterminons e par une autre méthode, la loi de Faraday nous permettra de calculer N. Nous pouvons donc dire que les phénomènes d'électrolyse constituent une nouvelle preuve de l'existence des atomes. C'est, en effet, beaucoup plus ce qu'ils établissent que l'existence de l'atome d'électricité. Car, dans l'électrolyse, l'atome d'électricité est toujours lié à un support matériel et il pourrait simplement s'interpréter comme la « capacité » de l'atome ou ion de matière pour l'électricité (D. Berthelot).

b) *L'ionisation des gaz.* — Cependant, nous allons trouver dans les phénomènes d'ionisation des gaz de nouveaux arguments en faveur de l'existence de l'électron, dont la charge va se rencontrer toujours identique à elle-même.

Sous l'action de divers rayonnements (rayons X, rayons ultra-violets, rayons du radium, etc...), les gaz deviennent conducteurs de l'électricité. Au passage de la radiation, correspond, dans le gaz, la production de centres électrisés positifs et négatifs (en nombres égaux) : ce sont les *ions gazeux*. Si un champ électrique imprime à chaque espèce d'ions un mouvement d'ensemble, le gaz est le siège d'un courant électrique dit *courant d'ionisation*. Dès que s'éteint la radiation ionisante, les ions disparaissent, en quelques secondes, par recombinaison mutuelle des charges opposées (1).

Dans un gaz ionisé, les ions diffusent comme un gaz très dilué dont les molécules seraient électrisées. En mesurant, d'une part, le coefficient de diffusion des ions et, d'autre part, leur vitesse sous l'action d'un champ électrique donné, M. Townsend a obtenu (1899) pour la valeur du produit $Ne = 2,9 \times 10^{14}$, c'est-à-dire exactement le même nombre que celui obtenu dans l'électrolyse (2). M. M. Franck et Westphal répétèrent ces expériences en 1909 et aboutirent exactement au même résultat (3). Au cours de son étude de l'agitation brownienne de poussières électrisées, dont il a été question plus haut (1re partie, n° 3, *b*), M. de Broglie a mesuré la charge électrique transportée et il en a déduit pour Ne la valeur (4).

$$Ne = 3,15 \times 10^{14}$$

La propriété que possèdent les ions d'agir comme noyaux de condensation de gouttelettes d'eau dans une atmosphère humide rendue sursaturée par brusque refroidissement (détente), fournit une méthode plus directe pour déterminer leur charge [(C. T. R. Wilson (1897); J. J. Thomson (1898)]. En observant la vitesse de

(1) De simples actions mécaniques (barbotage d'air dans un liquide) ou chimiques (flammes, action des halogènes sur l'alliage sodium-potassium, de I et HCl sur Cu, Al, etc... synthèse de NOCl, décomposition de O^3, etc.) peuvent également engendrer des charges électriques dans les gaz. Rappelons, à ce propos, qu'il n'avait pas échappé à Laplace et Lavoisier que l'hydrogène dégagé par dissolution d'un métal dans un acide est électrisé. Sur ces questions, on lira avec intérêt la conférence critique très documentée que M. Boll a faite devant la Société de Chimie physique : *L'électroo et les phénomènes chimiques* (Hermann, Paris, 1919,) et les récents mémoires de M. Pinkus (*Journ. Chim. Phys.*, 1918, t. 16, p. 201) et de MM. Pinkus et de Sckulthess (*Id.*, 1920, t. 18, p. 466).

(2) Townsend, *Phil. Trans. Roy. soc.*, 1899 (A). t. 193, p. 129.

(3) Franck en Westphal, *Verh. der deutsch. phys. Ges.*, 1909, t. 11, p. 146 et 276.

(4) M. de Broglie, *Le Radium*, 1909, t. 6, p. 203.

chute du nuage sous l'action de la pesanteur, on peut connaître, grâce à la loi de Stokes, le rayon de chaque gouttelette, donc son poids p. Du poids de l'eau condensée P, on tire le nombre de gouttes, c'est-à-dire le nombre d'ions :

$$n = \frac{P}{p}$$

On mesure, d'autre part, la charge électrique E portée par le nuage, d'où l'on déduit aisément la charge ionique e :

$$e = \frac{E}{n}$$

A la suite de plusieurs expériences, J. J. Thomson obtint, en 1903 (1) :

$$e = 3,4 \times 10^{-10} \text{ U. E. S.}$$

Au lieu de déterminer le poids p de chaque goutte, M. H. A. Wilson mesura la vitesse de chute du nuage électrisé : 1° sous l'action du champ de la pesanteur; 2° sous l'action d'un champ électrique supplémentaire (ce qui élimine l'hypothèse de l'égalité entre le nombre de gouttes et le nombre d'ions).

La moyenne de onze expériences (1903) donne :

$$e = 3,1 \times 10^{-10} \text{ U. E. S. (2)}$$

En 1908, MM. Millikan et Begeman trouvèrent, par la même méthode (3) :

$$e = 4,06 \times 10^{-10}$$

Par les méthodes précédentes, on obtient la valeur de e comme une moyenne statistique de charges certainement différentes, car toutes les gouttelettes du nuage étudié ne sauraient être identiques, ni au point de vue de la grosseur, ni à celui de la charge qu'elles portent.

En 1909, M. le professeur Millikan, de l'Université de Chicago, résolut de s'affranchir de toutes les hypothèses et incertitudes des méthodes précédentes, en mesurant la charge portée par une *gouttelette individuelle*, dont il empêcha la chute, en compensant l'action de la pesanteur par une attraction électrique de sens opposé. De microscopiques gouttes d'huile (évaporation nulle, gouttes de poids constant) sont produites par pulvérisation (ce qui

(1) J. J. Thomson, *Phil. Mag.*, 1903, t. 5, p. 354.
(2) H. A. Wilson, *Phil. Mag.*, 1903, t. 5, p. 429.
(3) Millikan et Begeman, *Phys. Rev.*, 1908, t. 25, p. 198.

les électrise) et entraînées par un courant d'air au voisinage d'un trou d'aiguille percé dans l'armature supérieure d'un condensateur plan horizontal. Les gouttes qui arrivent à passer par ce trou sont maintenues entre les plateaux du condensateur par un champ électrique intense opposé à la pesanteur, et fortement éclairées latéralement, elles peuvent être observées dans une lunette à court foyer munie d'un réticule à 3 fils horizontaux.

On mesure les vitesses de chute ou d'ascension d'une goutte sous l'action de la pesanteur, puis sous l'action combinée de la pesanteur et de champs électriques variés. Or, on constate que, de temps eu temps, la vitesse saute *brusquement* d'une valeur à une autre, phénomène qui signale la capture d'un ion par la goutte d'huile. La même gouttelette peut être observée pendant cinq ou six heures, au cours desquelles on la voit capturer des centaines d'ions positifs ou négatifs (ions spontanés de l'air). Si ces charges successives, qui varient d'une manière discontinue, sont réellement des multiples entiers d'un même atome, les valeurs successives des vitesses observées (vitesses relatives) seront proportionnelles à des nombres entiers généralement consécutifs (les captures simultanées de 2 ions étant fort peu probables). C'est ce que M. Millikan vérifia avec une surprenante précision sans jamais observer la moindre anomalie, au cours des innombrables expériences qu'il a faites pendant huit ans. L'auteur a également montré que les charges des ions des deux signes sont égales en valeur absolue. *Ces belles recherches établissent donc, d'une manière décisive, l'existence de l'atome d'électricité.*

En vue de déterminer avec précision sa grandeur, M. Millikan utilisa la loi de Stokes soigneusement corrigée, pour déterminer le poids de la gouttelette d'huile. Puis il tira la valeur de e de l'équation de mouvement de la goutte chargée dans un champ électrique connu.

Il obtint ainsi, en 1917 :

$$e = 4,774 \times 10^{-10} \text{ U. E. S.}$$

valeur estimée exacte à 1/1000 près (1).

Nous pouvons noter, incidemment, que l'appareil de M. Millikan constitue une balance d'une extraordinaire sensibilité : elle per-

(1) R. A. Millikan, *Phys. Rev.*, 1911, t. **32**, p. 349; 1913, t. **2**, p. 109; *Phil. Mag.*, 1917, t. **34**, p. 1. Un excellent exposé de ces admirables recherches se trouve dans le petit livre de l'auteur : *The Electron*, dont une traduction française (par A. Lepape) paraîtra prochainement (collection E. Borel, chez Alcan, Paris).

met de peser avec facilité et exactitude un granule électrisé, dont la charge est connue, de un milliardième de milligramme (10^{-12} gr.) (1).

Des mesures analogues faites par M. Roux, en 1912, au Laboratoire de M. Perrin, sur des sphérules de soufre solidifié, par M. Shidlof et Mlle Muzynowska (gouttes d'huile), par M. Targonsky (mercure, etc.) ont conduit, pour e, aux valeurs (2) :

$e = 4,17.10^{-10}$ U. E. S.	(à 5 0/0 près, J. Roux)	
4,738	»	(Schidlof et Mlle Musynowska)
4,68	»	(Targonsky)

Par l'ensemble de tous ces faits, nous avons démontré l'existence d'un atome d'électricité, toujours identique à lui-même, quelle que soit la nature du support matériel auquel il est attaché : ion électrolytique ou ion gazeux. Mais, cet atome d'électricité existe-t-il en dehors de toute matière, sous forme d'électricité pure, et, comme nous connaissons deux espèces d'électricités, en existe-t-il aussi deux atomes, de même charge, mais de signes opposés?

L'étude des émissions de particules électrisées va nous montrer qu'effectivement, nous pouvons observer l'atome d'électricité en dehors de toute matière, mais que celui-ci n'est toujours que l'atome d'électricité négative ou *électron*. L'expérience ne nous a pas encore mis en présence de l'atome d'électricité positive. Cette étude nous montrera, en outre, que l'électron est un constituant commun à tous les atomes matériels.

c) Les émissions de particules électrisées

Les rayons cathodiques. — Lorsqu'une décharge électrique traverse le gaz très raréfié d'une ampoule de Crookes, le pôle négatif, ou *cathode*, projette des rayons rectilignes, dont la trajectoire est marquée par une très faible luminosité du gaz résiduel, mais qui excitent une belle fluorescence verte sur la paroi qu'ils rencontrent (Hittorf, 1869). Un écran, ou anticathode, placé sur le parcours des rayons cathodiques arrête ces derniers et s'échauffe,

(1) Sur le même principe, M. Konstantinowsky vient de réaliser un appareil permettant de suivre des réactions chimiques effectuées sur des masses de 10^{-14} gramme (*Phys. Zeit.*, 1920, t. 21, p. 689).

(2) J. Roux, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1913, t. 29, p. 69; Schidlof et Mlle Muzynowska, *C. R.*, 1913, t. 156, p. 304; Targonski, *C. R.*, 1915, t. 161, p. 778, etc.

il est en même temps le siège d'une émission de rayons nouveaux invisibles dans les gaz, et susceptibles de traverser une épaisseur de plusieurs millimètres de matière solide, ce sont les *rayons X*, découverts par Rœntgen, en 1895.

En passant entre les plateaux d'un condensateur ou entre les pôles d'un aimant, un faisceau de rayons cathodiques est dévié, il transporte donc de l'électricité (deux faisceaux de rayons cathodiques se repoussent), en outre, le sens de la déviation indique que c'est de l'*électricité négative*. La charge électrique des rayons cathodiques a d'abord été mesurée par M. Perrin, en 1896, puis, peu après, par M. M. J. J. Thomson et Rutherford. Mais, dès 1886, Sir W. Crookes supposait que les rayons cathodiques étaient constitués par un flux de particules négativement électrisées et qui, repoussées par la cathode, ont acquis une vitesse énorme. Ce devait être, disait-il, par une intuition vraiment prophétique, de la matière sous un « nouveau et quatrième état ». Lenard fit la très importante découverte, en 1895, que les rayons cathodiques pouvaient traverser une mince feuille d'aluminium sans perdre leur charge électrique. L'étude des déviations électrique et magnétique des rayons cathodiques, faite d'abord par Sir J. J. Thomson (1897) élucida clairement la nature de ces rayons. Un calcul simple montre, en effet, qu'en annulant la déviation magnétique d'un flux de particules électrisées par un champ électrique convenable, on obtient immédiatement la vitesse de ces particules (1). D'autre part, connaissant cette vitesse v, la déviation magnétique due à un champ H permet de calculer le rapport e/m de la charge e à la masse m des particules, supposées toutes identiques :

$$\mathrm{H}ev = \frac{mv^2}{r} \qquad \frac{e}{m} = \frac{\mathrm{H}v}{r}$$

r étant le rayon de la trajectoire circulaire du faisceau dévié. Sir J. J. Thomson montre que la vitesse des rayons cathodiques, qui dépend principalement de la différence de potentiel appliquée

(1) Si l'on fait agir sur une particule électrisée de charge e et de vitesse v (assimilable à un courant électrique d'intensité $i = ev$) un champ magnétique H de direction perpendiculaire à celle du mouvement de la particule, la trajectoire de celle-ci s'enroule, en arc de cercle, autour du champ magnétique et si on crée, simultanément, un champ électrique perpendiculaire à H et à v, on peut annuler, pour une valeur convenable X de ce champ électrique, la déviation magnétique. Les lois élémentaires de l'électrodynamique montrent alors que l'on a :

$$\mathrm{H}ev = \mathrm{X}e \qquad \text{d'où} \qquad v = \frac{\mathrm{X}}{\mathrm{H}}$$

au tube, varie entre 30.000 et 100.000 kilomètres par seconde. Quant au rapport e/m, il est absolument *constant*, indépendant de toutes conditions et notamment de la nature des électrodes et de celle du gaz résiduel :

$$\frac{e}{m} = 1,77.10^7 \text{ U. E. M.}$$

Or, dans l'électrolyse, nous avons vu que le produit Ne égale 96.500 coulombs, soit :

$$Ne = 9650 \text{ U. E. M.}$$

D'autre part, pour l'hydrogène, en appelant m_H la masse de l'atome d'hydrogène, on a :

$$N m_H = 1,008 \text{ gr.}$$

d'où, pour l'ion hydrogène,

$$\frac{e}{m_H} = 9650 \text{ U. E. M.}$$

On voit que le rapport e/m est *1.850 fois plus grand* pour la particule cathodique que pour l'ion hydrogène. Or, étant donné que la charge élémentaire e se révèle *constante* (électrolyse, ions gazeux), il n'y a aucune raison d'admettre qu'elle devienne plus grande lorsqu'elle est transportée par les rayons cathodiques (1). Nous devons donc conclure que c'est *la masse de la particule cathodique* m_e qui est 1.850 fois plus petite que celle de l'atome d'hydrogène m_H, c'est-à-dire égale à :

$$m_e = \frac{1,662 \times 10^{-24}}{1850} = 0,9 \times 10^{-27} \text{ gr.}$$

Nous voici en présence d'une particule électrisée négativement de masse 2.000 fois plus petite que le plus petit des atomes, c'est l'*électron*, particule d'électricité négative pure privée de toute matière.

Mais si l'électron n'est pas de la matière, pourquoi est-il doué de masse? Quelle est la nature de sa masse? Les propriétés des corps électrisés en mouvement vont nous montrer que la masse de l'électron est entièrement d'origine électromagnétique.

(1) En particulier, M. Rutherford a établi que les centres électrisés négatifs libérés par un métal éclairé par les rayons ultra-violets (phénomène photo-électrique, voir plus bas) engendrent des ions gazeux ordinaires dans l'air et des particules cathodiques dans le vide. Dans ce cas, c'est certainement à ces dernières que sont dus les ions gazeux; les charges des deux espèces de particules sont donc identiques.

Une particule électrisée en mouvement est l'équivalent d'un courant électrique (Rowland); elle crée donc, en chaque point de l'espace, superposé au champ électrique dû à sa charge, un champ magnétique dû au déplacement de cette charge (1). Or, la présence de ce champ magnétique dans le milieu extérieur implique, au moment de sa création, au moment de la mise en mouvement de la particule, une dépense d'énergie que celle-ci doit fournir et qui lui sera restituée quand elle reviendra au repos. Cette énergie, emmagasinée dans l'espace sous forme d'énergie magnétique, se calcule aisément d'après les principes de la théorie électromagnétique; elle est proportionnelle au carré de la vitesse de la particule, c'est-à-dire de même forme que l'énergie cinétique. Du fait de sa charge, une particule électrisée en mouvement possède donc une énergie cinétique plus grande que la même particule non chargée, c'est-à-dire qu'elle possède une *masse* plus grande. La masse ou inertie supplémentaire m' ainsi acquise par une particule électrisée en mouvement, et appelée *masse électromagnétique*, est égale, en première approximation, à :

$$m' = \frac{2e^2}{3a}$$

e désignant la charge, et a, le rayon de la particule (J. J. Thomson, 1881). En outre, d'après le principe de relativité, cette masse électromagnétique augmente avec la vitesse v et tend à devenir infinie pour une vitesse égale à celle de la lumière V. L'accroissement de masse (m'_0 aux faibles vitesses) a lieu suivant la loi :

$$m'_v = \frac{m'_0}{\sqrt{1-\beta^2}}; \qquad \beta = \frac{v}{V}$$

Or, il résulte des nombreuses mesures effectuées sur les électrons de grande vitesse émis par les corps radioactifs sous forme de rayons β (vitesse atteignant jusqu'à 0,963 de la vitesse de la lumière, masse 2,42 fois plus grande qu'aux faibles vitesses), que cette conclusion théorique est expérimentalement vérifiée (2)

(1) Les propriétés fondamentales du champ électromagnétique et la dynamique de l'électron sont très simplement et très clairement exposées par M. le Prof. Langevin dans sa belle Conférence de 1912 à la Société de Physique. (*Les idées actuelles sur la Constitution de la matière, op. cit.*)

(2) Kaufmann, *Phys. Zeit.*, 1902, t. 4, p. 54; *Ann. d. Phys.*, 1906, t. 19, p. 487; Bucherer, *Ann. d. Phys.*, 1900, t. 28, p. 513; 1909, t. 29, p. 1063, etc... Du fait qu'on ne trouve, dans la matière, que des centres électrisés en mouvement, on doit conclure que toute sa *masse* est due à l'*énergie* incluse dans

et que, en outre, *la masse de l'électron est entièrement d'origine électromagnétique* :

$$m' = m_e$$

Nous pouvons alors calculer le rayon de l'électron, supposé sphérique, d'après la formule ci-dessus :

$$a = \frac{2}{3} \cdot \frac{e}{m_e} \cdot e = \frac{2 \times 1,77 \times 10^7 \times 4,77 \times 10^{-10}}{3 \times 3 \times 10^{10}} = 1,85 \times 10^{-13} \text{ cm.}$$

L'électron se comporte ainsi comme une sphère électrisée 100.000 fois plus petite qu'un atome de matière (1). En raison de ses dimensions extraordinairement petites, la plus grande partie de l'énergie électrique et magnétique qui sont associées à l'électron en mouvement et constituent son « sillage de lignes de force », suivant l'expression de M. Langevin, se trouvent localisées dans une sphère de rayon égal à 10^{-12} cm.

Le phénomène Edison-Richardson. — Nous connaissons d'autres sources d'électrons que le tube de Crookes, ou plutôt d'autres moyens d'extraire les électrons de la matière.

On admet aujourd'hui que la conductibilité électrique des métaux est due, comme celles des électrolytes et des gaz, à la présence de centres électrisés relativement *libres* et mobiles (2). Mais ici, comme le passage du courant n'est accompagné d'aucun transport de matière, on doit le rapporter aux atomes d'électricité pure, aux électrons. Ceux-ci, indépendants ou plutôt groupés en *réseau* (3), subiraient, presque sans contrainte, un déplacement d'ensemble sous l'action d'une différence de potentiel appliquée aux extrémités d'un conducteur métallique. Par élévation de température, on pourrait même communiquer, par l'intermédiaire de l'agitation thermique, une énergie cinétique suffisante aux électrons superficiels pour leur faire quitter le métal. C'est là, préci-

la portion d'espace qu'elle occupe. Ce résultat est également une conséquence du principe de relativité, d'après lequel la quantité d'énergie représentée par une masse m est égale à mV^2 (V = vitesse de la lumière).

(1) D'une étude approfondie du choc des particules α sur les atomes d'hydrogène, que viennent de faire, tout récemment, MM. Chadwick et Bieler, il résulte que le rayon de l'électron est inférieur à 4×10^{-13} cm. (*Phil. Mag.*, 1921, t. **42**, p. 923).

(2) On lira avec intérêt, sur la théorie électronique des métaux, un récent article de M. La Rosa (*Scientia*, 1920, t. **14**, p. 345).

(3) F. A. Lindemann, *Phil. Mag.*, 1915, t. **29**, p. 127. D'après cette hypothèse, d'ailleurs conforme aux données sur la structure cristalline des métaux, un métal est constitué par deux réseaux enchevêtrés, l'un formé d'ions métalliques et l'autre, d'électrons.

sément, le phénoméme d'émission électronique par les corps incandescents, observé par Edison et étudié surtout par le professeur Richardson (1). Tout se passe comme si la surface conductrice incandescente était le siège d'une évaporation d'électrons. La mesure du rapport e/m, de la charge à la masse de ces particules négatives, fournit le même nombre que les particules cathodiques ou β de même vitesse.

On sait les applications nombreuses qu'ont reçus, depuis quelques années, les courants thermoélectroniques, soit pour la production des rayons X (tube de Coolidge), soit pour le redressement et l'amplification des courants électriques, et la production d'ondes entretenues en télégraphie sans fil (soupape de Fleming, pliotron kénotron, etc.).

Le phénomène photo-électrique de Hertz. — Le supplément d'énergie qu'il faut fournir aux électrons à liaisons lâches situés au voisinage de la surface d'un métal pour les libérer, peut être emprunté à une radiation incidente. Ainsi, une plaque de zinc portée à un potentiel négatif et éclairée par des rayons ultraviolets est le siège d'une émission de particules négatives. Ce phénomène, découvert par Hertz, a été surtout étudié par Elster et Geitel, puis par Lenard (2). Le rapport e/m des particules émises, mesuré par Sir J. J. Thomson (3), est identique à celui trouvé pour les rayons cathodiques.

A ce phénomène se rattachent les émissions de rayons dits « secondaires », par les corps solides frappés par les rayons X, ou les rayonnements radioactifs (rayons α, β et γ) (4). Le rapport e/m obtenu pour les particules secondaires est le même que pour les électrons cathodiques.

Les rayons β des éléments radioactifs. — Enfin, une source d'électrons, moins générale que les précédentes, mais très intense et toute *spontanée*, est constituée par les éléments radioactifs, dont les rayons β se prêtent à de très faciles et très précises

(1) O. W. Richardson, *Phil. Trans. Roy. Soc. A.*, 1903, t. **201**, p. 543, etc. Voir : *The Emission of Electricity from Hot Bodies*, par O. W. Richardson, 2e édition (Longmans, Londres, 1921).

(2) Lenard, *Ann. der Phys.*, 1902, t. **8**, p. 149.

(3) J. J. Thomson, *Phil. Mag.*, 1899, t. **48**, p. 547.

(4) Les rayons secondaires émis par différents corps éclairés par des rayons X ou des rayons γ ont pu être analysés récemment par M. Ellis (rayons γ) et par M. de Broglie (rayons X), qui utilisent la dispersion produite par un champ magnétique (*spectres corpusculaires* des éléments de M. de Broglie). Nous reviendrons plus loin sur ces recherches, ainsi que sur le phénomène photo-électrique en général.

observations. Nous avons déjà dit que les valeurs du rapport e/m auquel conduisent ces particules de haute vitesse montrent que ce sont des électrons, dont la masse augmente nettement pour les vitesses voisines de celle de la lumière.

De cette imposante série de faits, nous pouvons conclure sans crainte que l'électron, l'atome d'électricité négative, est un constituant universel de la matière, commun à tous les atomes.

3. Les constituants électriques positifs des atomes

a) *Les rayons positifs du tube de Crookes.* — Quant à l'atome d'électricité positive pure, le physicien l'ignore encore. Les plus petites particules positives mesurées se présentent comme des atomes de matière privés d'un ou plusieurs électrons. L'*ionisation des gaz*, par exemple, consiste toujours, ainsi que M. Millikan et ses collaborateurs ont pu le démontrer directement, en l'arrachement d'*un seul électron* d'un atome ou d'une molécule neutres (1). L'électron et le résidu positif, une fois séparés, s'entourent, par attraction électrostatique, d'un cortège de molécules neutres (une trentaine au plus) pour former les ions ordinaires (2). Ces ions ont pu être photographiés par M. C. T. R. Wilson, grâce aux gouttelettes d'eau qu'ils condensent dans l'air humide brusquement refroidi. Les très belles photographies ainsi obtenues rendent visibles les trajectoires des rayonnements ionisants et permettent d'étudier une foule de problèmes très importants, liés, non seulement à l'ionisation des gaz, mais à la constitution même des atomes que les rayons traversent (3).

On pourrait penser que dans l'ampoule de Crookes il doit se trouver, à côté des atomes d'électricité négative, les atomes correspondants d'électricité positive. Il existe, effectivement, des

(1) Millikan et Fletcher, *Phil. Mag.*, 1911, t. 23, p. 753; Millikan, Gottshalk et Kelly, *Phys. Rev.*, 1920, t. 15, p. 157.

(2) Une particule α, par exemple, produit dans l'air, à la pression atmosphérique, 2.000 à 6.000 ions par millimètre de parcours, et une particule β, 5 à 7 ions par mm., l'intensité d'ionisation étant proportionnelle à l'énergie dépensée par la particule ionisante pendant son passage à travers les atomes ionisés.

(3) C. T. R. Wilson, *Proc. Roy. Soc. A.*, 1912, t. 87, p. 277; *Le Radium*, 1913, t. 10, p. 15. D'importants perfectionnements viennent d'être apportés à l'appareil primitif de M. C. T. R. Wilson par M. T. Shimizu, qui peut, par exemple, prendre sur un film cinématographique des vues stéréoscopiques des trajectoires des particules ionisantes et calculer exactement leur longueur dans l'espace (*Nature*, 1921, t. 107, p. 697, et *Proc. Roy. Soc. A.*, 1921, t. 99, p. 452).

rayons positifs, découverts par Goldstein, en 1886, qui se propagent en sens inverse des rayons cathodiques. En perçant la cathode de petits canaux, on pourra les recueillir en arrière de celle-ci et les séparer ainsi des rayons cathodiques. Pour mesurer le rapport de la charge à la masse de ces rayons, Sir J. J. Thomson les reçoit sur une plaque photographique, après leur avoir fait subir la double action d'un champ électrique et d'un champ magnétique convenablement orientés. On voit alors, sur la plaque, une série de lignes paraboliques de sommet commun, dont chacune est caractérisée par une valeur du rapport e/m. Ces valeurs sont toujours égales ou inférieures à celle correspondant à l'atome d'hydrogène dans l'électrolyse, soit 10^4 U. E. M. (1). La plus haute valeur observée correspond donc à une particule de *même masse* que l'atome d'hydrogène portant une seule charge élémentaire positive, c'est-à-dire un atome d'hydrogène privé d'un électron. Les rayons positifs sont toujours constitués par les molécules ou les atomes, privés d'un ou plusieurs électrons, des gaz raréfiés de l'ampoule de Crookes. Sir J. J. Thomson a établi sur cette propriété une méthode d'analyse chimique des gaz très élégante et très sensible (2), et nous verrons plus loin tout le parti qu'en a tiré M. Aston pour la détermination précise des masses atomiques et la découverte des variétés dites *isotopes* des éléments non radioactifs.

b) *Les particules α des éléments radioactifs.* — Nous connaissons une autre source de rayons positifs : ce sont les éléments radioactifs. Les particules α qu'ils émettent spontanément transportent des charges positives. Mais, ainsi que nous l'avons démontré plus haut (1re partie, n° 4), la particule α n'est autre qu'un *atome d'hélium portant deux charges positives* élémentaires, c'est-à-dire privé de deux électrons. Je rappellerai seulement que le dénombrement et la mesure de la charge des particules α correspond à une nouvelle détermination de la grandeur de l'électron. M. Rutherford a trouvé :

$$e = 4,61 \times 10^{-10} \text{ U. E. S.}$$

L'étude des rayons positifs du tube de Crookes ne nous a révélé aucun constituant nouveau des atomes, mais nous en trouvons un dans la particule α. Nous connaissons actuellement trente-huit

(1) Sir J. J. Thomson, *Phil. Mag.*, 1910, t. **20**, p. 752 ; 1911, t. **21**, p. 225.

(2) Sir J. J. Thomson, *Rays of positive electricity and their application to chemical analyses*, 2e édition (Longmans, Londres, 1921).

éléments radioactifs différents; ils dérivent tous par transmutation, celle-ci correspondant à une *désintégration atomique*, de deux d'entre eux: les radioéléments primaires uranium et thorium. Les atomes de ces éléments sont les plus lourds connus (U = 238,2; Th = 232,2). Or, pour atteindre leur dernier stade de tranformation, qui est le *plomb*, l'atome d'uranium perd 8, et l'atome de thorium, 6, particules α. Nous devons donc conclure que la particule α, l'atome d'hélium, préexiste au moins dans les atomes *lourds*.

c) Les particules « H » et les particules « 3 » (?) émises par désintégration artificielle des éléments légers. — Quant aux atomes des éléments légers, nous commençons aussi à entrevoir leur constitution, depuis les sensationnelles expériences de désintégration artificielle dont Sir Ernest Rutherford vient de publier les premiers résultats (1).

Faisons passer un faisceau de rayons α très rapides, issus d'une pellicule de radium C, à travers du gaz hydrogène, sous la pression ordinaire. Les particules α sont deux fois plus massives que les molécules d'hydrogène et leur vitesse est 10.000 fois plus grande; leur énergie cinétique égale donc 200 millions de fois celle des molécules d'hydrogène. Après un parcours de 28 cm. environ, ces particules α cessent d'être observables par scintillation sur un écran de sulfure de zinc ou par ionisation des gaz. Mais, un autre phénomène se superpose à celui de l'ionisation des atomes d'hydrogène. M. Marsden a, en effet, observé, en 1914, qu'au delà du parcours des particules α, on observe, sur l'écran phosphorescent, des scintillations dues à un nouveau type de particules radiantes: les *particules « H »* (2). La particule « H » est un atome d'hydrogène portant une charge positive (privé d'un électron, le seul qu'il possède, ainsi que nous le verrons) auquel la particule α a communiqué, par choc central, et dans sa direction même, une vitesse supérieure à la sienne propre. Le calcul et l'expérience montrent que la vitesse de la particule « H » est, dans ce cas, 1,6 fois celle de la particule α et que son « parcours » est 4 fois celui de la particule α, soit plus d'un mètre. Le rapport

(1) Sir E. Rutherford, *Phil. Mag.*, 1919, t. **37**, p. 537; *Proc. Roy. Soc. A.*, 1920, t. **97**, p. 374; Sir E. Rutherford et J. Chadwick, *Phil. Mag.*, 1921, t. **42**, p. 809.

(2) Marsden, *Phil. Mag.*, 1914, t. **27**, p. 824; C. G. Darwin, *id.*, p. 499; Sir E. Rutherford, *Phil. Mag.*, 1919, t. **37**, p. 537; t. **38**, p. 562; L. B. Loeb, *ibid.*, p. 533; C. G. Darwin, *ibid.*, 1921, t. **41**, p. 486; J. Chadwick et E. S. Bieler, *ibid.*, 1921, t. **42**, p. 923.

e/m, de la charge à la masse a été trouvé égal à 10^4, en excellent accord avec celui de l'ion hydrogène dans l'électrolyse. Cependant ces rencontres extraordinairement violentes de particules α et d'atomes d'hydrogène sont très rares: 1 atome d'hydrogène, seulement, sur 1 milliard les subit; ou bien, une particule « H » est produite pour 1 particule α sur 100.000 traversant chaque centimètre d'hydrogène (10.000 atomes H).

En remplaçant l'hydrogène par l'hélium, on n'observe aucune particule dont le parcours soit différent de celui de la particule α. Ceci établit, en particulier, qu'il ne se produit pas d'atomes radiants d'hélium portant une seule charge (dont le parcours devrait être 4 fois celui de la particule α).

Mais en opérant sur l'*oxygène*, l'*azote*, l'*air* et l'*anhydride carbonique*, M. Rutherford a observé que tous ces gaz donnent naissance à des particules radiantes, dont le parcours est supérieur de 2 cm. à celui des particules α qui les ont produites et dont le nombre est voisin de celui des particules « H » dans l'hydrogène. En comparant leur déviation sous l'action du champ magnétique à celles de particules « H » ou de particules α, Sir E. Rutherford a pu établir que ce sont des particules de masse atomique 3, portant deux charges positives et dont la vitesse égale 1,2 fois celle des particules α incidentes.

Ces très délicates expériences obligent à conclure, *si de nouvelles recherches actuellement en cours les confirment*, que cette nouvelle particule « 3 » provient de la désintégration de certains atomes d'*azote*, d'*oxygène* ou de *carbone*, désintégration qui résulterait d'un choc particulièrement violent avec une particule α. Nous aurions donc atteint un nouveau constituant de l'atome, qui, après gain de 2 électrons, doit, comme la particule α, être un atome d'hélium, mais d'hélium de poids atomique 3, au lieu de 4 (isotope).

Cette nouvelle particule serait expulsée de l'atome qui la perd avec une vitesse supérieure de 20 0/0 et une énergie cinétique supérieure de 8 0/0 à la vitesse et à l'énergie de la particule α incidente.

En dehors des particules de masse 3, Sir E. Rutherford a également observé, mais dans l'*azote* seulement, des particules « H », de parcours légèrement supérieur à celui des particules « H » de l'hydrogène, mais dont l'identité ne peut faire de doute, à la suite de la comparaison des déviations magnétiques de ces deux genres de particules. En moyenne, une particule α seulement sur 300.000 approche suffisamment près d'un atome d'azote pour en libérer

une particule « H » ; de sorte que pour produire 1 millimètre cube d'hydrogène, par ce procédé, il faudrait utiliser l'extraordinaire bombardement atomique des particules α émises par 2 kilogr. de radium pendant un an !

L'arrachement d'une particule « 3 » se produit cinq à dix fois plus fréquemment. D'où il résulte que ces deux modes de désintégration de l'atome d'azote ne sauraient être simultanés.

De tout récents perfectionnements apportés par MM. Rutherford et Chadwick à la méthode optique de dénombrement des particules « H » ont permis à ces auteurs de montrer que le parcours des particules « H » produites par désintégration d'atomes d'azote est égal à 1,4 fois celui observé pour les particules « H » dérivées de l'hydrogène ou de composés hydrogénés, soit donc : $1,4 \times 29 = 40$ cm. La présence d'impuretés hydrogénées, si difficile à éviter, est donc sans aucune influence sur le résultat obtenu.

En outre, la recherche des particules de long parcours (particules « H ») a été faite sur 20 éléments nouveaux, qui ont été soumis au bombardement des particules α du radium C (disque de laiton de 1 cm. de diamètre recouvert de dépôt actif équivalent à 25 mgr. Ra), soit sous forme de gaz, soit sous forme d'une mince pellicule du métal ou de son oxyde (1). On a observé les scintillations produites par des particules qui devaient traverser un écran de mica d'épaisseur équivalente à 32 cm. d'air (*suppression des particules « H » de l'hydrogène ou des composés hydrogénés*) (2).

En dehors de l'azote, cinq éléments nouveaux se désintègrent, sous le choc des particules α, en émettant des particules de parcours compris entre 40 cm. et 90 cm. d'air, ce sont : le *bore*, le *fluor*, le *sodium*, l'*aluminium* et le *phosphore*. Voici les données relatives à ces éléments :

Élément	Corps étudié.	Nombre de particules « H » émises par minute et par milligr. de Ra.	Parcours maximum des particules « H » (en cm. d'air).
Bore	B	0,15	45 env.
Azote.....	Air.....	0,7	40
Fluor.....	CaF^2.....	0,4	>40
Sodium.....	Na^2O	0,2	42 env.
Aluminium.....	Al, Al^2O^3	1,1	90
Phosphore.....	P rouge	0,7	65 env.

(1) Un courant d'oxygène pur, qui n'engendre aucune particule, traversait, dans ce cas, l'appareil.

(2) Dans les expériences de contrôle, aucune scintillation ne put être observée en bombardant par les rayons α, soit une feuille de paraffine pure, soit un mélange de gaz carbonique et d'hydrogène.

Des expériences spéciales faites sur l'azote et l'aluminium ont montré que le parcours des particules libérées est proportionnel au parcours des particules α incidentes :

Parcours des particules α.	Parcours des particules « H » (en cm. d'air). Azote.	Aluminium.
cm 8,6 (ThC)	50 cm.	> 100 cm.
7,0 (RaC)	40	90
6,0 (RaC + écran Ag)	34	70
4,9 (RaC + écran Ag)	26	32

Dans le cas de l'aluminium, 2 particules α seulement sur un mil-

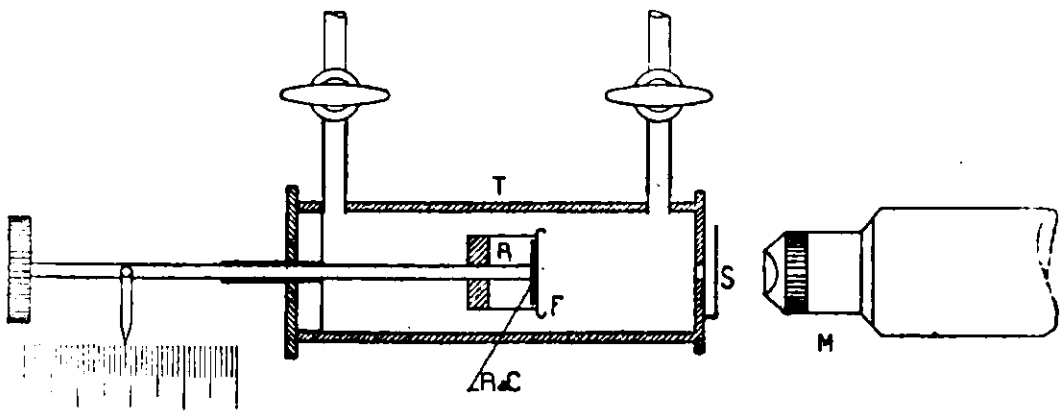


Fig. 3. — *Appareil de Sir E. Rutherford pour produire la désintégration artificielle des éléments par les particules α.* — T, tube en laiton de 3 cm. de diamètre, dont la base porte, devant l'écran de sulfure de zinc S, un trou de 5 mm. de diamètre obturé par une très mince feuille d'argent; un courant du gaz étudié ou d'oxygène (qui ne produit pas de particules « H ») traverse constamment le tube T. R, disque en laiton de 1 cm. de diamètre garni d'un dépôt de RaC, source des particules α, et dont la distance à l'écran S, variable à volonté, est lue sur l'échelle figurée à gauche. Les substances solides soumises au bombardement des particules α sont placées en F, devant le disque R, sous forme de feuilles très minces (de pouvoir absorbant généralement égal 3cm,5 d'air). Pour faire agir des particules α de vitesses variables. On leur superpose des écrans en or ou en argent d'épaisseurs convenables. Les particules « H », après avoir traversé de minces écrans de mica placés dans l'intervalle (1mm,3) ménagé entre le tube T et l'écran de sulfure de zinc S, produisent sur ce dernier des scintillations comptées à l'aide du microscope M. Tout l'appareil est placé dane un champ magnetique très intense, qui élimine les rayons β de la source radioactive.

tion peuvent désintégrer un atome. En outre, les particules α de parcours inférieur à 5 cm. paraissent incapables d'effectuer cette désintégration.

Le parcours des particules « H » émises par l'aluminium est extraordinairement grand; il correspond, si la relation entre le

parcours et la vitesse est la même que pour les particules α, à une énergie de la particule « H » libérée 40 0/0 plus grande que l'énergie de la particule α incidente. Ce supplément d'énergie doit nécessairement provenir de l'atome désintégré.

Pour les 17 éléments suivants: *lithium*, *glucinium*, *carbone*, *oxygène*, *magnésium*, *silicium*, *soufre*, *chlore*, *potassium*, *calcium*, *titane*, *manganèse*, *fer*, *cuivre*, *étain*, *argent*, *or*. MM. Rutherford et Chadwick n'ont pu mettre en évidence aucune particule de parcours supérieur à 32 cm. d'air. Les particules « H » de parcours inférieur ont été recherchées pour le *carbone*, l'*oxygène* et le *soufre*; le résultat a été négatif.

Signalons encore que, tout récemment MM. Rutherford et Wood ont repris l'étude des particules α de très long parcours (9,7 et 10,7 cm, correspondant, pour les éléments qui les produisent, à des vies moyennes de 10^{-17} et 10^{-16} secondes) émises par le thorium C, en vue de rechercher si ce ne seraient pas des particules « β », mais ce sont bien des particules α ordinaires (1).

On peut se demander si, dans le tube à rayons positifs de Sir J. J. Thomson, où les atomes d'hydrogène portant une charge positive sont si fréquents et si nombreux, une partie au moins d'entre eux ne proviendraient pas de la désintégration artificielle d'autres atomes présents dans le tube. C'est fort peu probable, car dans l'analyse des produits du tube à rayons positifs, on ne trouve pas trace des atomes qui proviendraient de la désintégration supposée.

Dans les expériences de Sir E. Rutherford, les atomes résiduels, issus de la perte de particules « H » ou de particules « β » des atomes désintégrés, ne sont pas accessibles et on ne peut que conjecturer leur nature. Mais je crois qu'on pourrait arriver à les identifier, en associant à l'appareil de sir E. Rutherford, l'appareil de MM. J. J. Thomson et Aston, où toutes les particules de masses ou de charges différentes présentes dans le tube se révèlent, ainsi que nous le verrons plus loin.

On a remarqué que dans les désintégrations artificielles obtenues par Sir E. Rutherford, les particules projetées par les atomes possèdent une énergie cinétique *supérieure* à celle des particules α incidentes. La désintégration des atomes légers, comme celle des atomes les plus lourds, qui, eux sont spontanément radioactifs, est un phénomène *exothermique*, accompagné d'un *dégagement de l'énergie interne* des atomes. Quel que soit son poids et la com-

(1) Sir E. Rutherford, *Phil. Mag.*, 1921, t. 41, p. 570; A. B. Wood, *ibid.*, p. 575.

plexité de sa structure, l'atome apparait donc comme un édifice plus ou moins *instable*, susceptible, sous une influence convenable, mais peut-être très légère, de se transformer (transmutation), tout en libérant les énormes réserves d'énergie qu'il recèle. Ces considérations laissent entrevoir dans quelles voies merveilleuses la Science de demain peut conduire l'humanité (1) !

On peut résumer dans le tableau suivant l'état actuel de nos connaissances concernant la désintégration de la matière, que ce phénomène soit spontané, comme chez les éléments radioactifs, ou qu'il soit provoqué par les particules α, comme dans les expériences de sir E. Rutherford que nous venons de rapporter :

DÉSINTÉGRATION DES ÉLÉMENTS.

I. — *Désintégration spontanée* (éléments radioactifs).

Production de particules α.

Uranium I.	Protoactinium.	Thorium.
Uranium II.	Radioactinium.	Radiothorium.
Ionium.	Actinium X.	Thorium X.
Radium.	Émanation Ac.	Émanation Th.
Émanation Ra.	Actinium A.	Thorium A.
Radium C.	Actinium C.	Thorium C.
Radium C'.		Thorium C'.
Polonium.		

Production de particules β (électrons).

Uranium X_1.	Actinium ?	Mésothorium I.
Uranium X_2.	Actinium B.	Mésothorium II.
Uranium Y.	Actinium D.	Thorium B.
Uranium Z		Thorium C.
Radium B.		Thorium D.
Radium C.		
Radium C_2.		
Radium D.		
Radium E.		

(1) Au cours de sa désintégration complète, l'émanation du radium, par exemple, libère une quantité d'énergie égale à 24 millions de calories par centimètre cube, sous forme (à 4 0/0 près) d'énergie cinétique des particules α. C'est 10 millions de fois la chaleur dégagée par la combinaison du même volume de gaz tonnant ($H^2 + O$), réaction la plus exothermique connue. L'énergie de près de 200 tonnes de houille sommeille dans un flacon contenant 500 gr. d'oxyde d'uranium; si nous pouvions l'utiliser, cette énergie vaudrait mille fois plus que l'uranium lui-même. Mais, vis-à-vis de ces richesses d'énergie interne de la matière, nous sommes encore dans la situation de « l'homme pri-

II. — *Désintégration artificielle* (par les particules α).

Production de particules « 3 » (?).	Production de particules « H ».	
Carbone.	Bore.	Sodium.
Azote.	Azote.	Aluminium.
Oxygène.	Fluor.	Phosphore.

Éléments ne produisant aucune particule « H ».

Lithium.	Magnésium.	Potassium.	Fer.
Glucinium.	Silicium.	Calcium.	Cuivre.
Carbone.	Soufre.	Titane.	Étain.
Oxygène.	Chlore.	Manganèse.	Argent.
			Or.

Ce très suggestif tableau nous met en présence de quatre constituants des atomes, dont trois révélés par des faits indubitables :

1. L'électron (atome d'électricité négative).
2. La particule « H » (atome d'hydrogène).
3. La particule « 3 » ? (atome d'hélium isotope).
4. La particule α (atome d'hélium ordinaire).

4. — Les deux régions de l'atome.

Il convient d'observer, au sujet de l'électron, que nous connaissons deux espèces d'émissions électroniques : 1° les émissions telles que les rayons cathodiques, les thermo-électrons, les électrons photo-électriques, relativement faciles à produire et qui ne sont accompagnées d'aucune transformation *chimique* du corps qui en est le siège ; 2° les rayons β des corps radioactifs, dont la production échappe totalement à notre contrôle et qui sont accompagnés d'une *transmutation chimique* des atomes d'où ils proviennent.

Cette distinction nous conduit à supposer au moins deux régions dans l'atome, l'une, région superficielle, que les constituants électroniques peuvent quitter et réintégrer aisément, et l'autre, située hors d'atteinte de nos moyens ordinaires d'action,

motif mis, pour la première fois, en face de l'énergie libérée par le feu » F. Soddy, *Le Radium*, ch. XI, *loc. cit.*). Tout ce chapitre du petit livre si captivant de M. Soddy est rempli de considérations originales et profondes sur les perspectives que nous a ouvertes la Radioactivité, en nous dévoilant quel inépuisable réservoir d'énergie la matière constitue.

et d'où l'électron ne peut sortir — sans d'ailleurs y rentrer jamais — qu'au prix d'un bouleversement profond de tout l'édifice atomique.

En outre, le fait que l'extraction de particules positives de la matière (particules α, particules « 3 » et particules « H ») n'a lieu qu'au cours de phénomènes très violents et probablement toujours accompagnés de transmutation, montre qu'aucune de ces particules ne doit exister dans la région extérieure, ou d'accès facile ; celle-ci ne renfermerait donc que des électrons.

Les faits qu'il nous reste à exposer sommairement vont nous permettre d'établir, effectivement, qu'il existe, dans l'atome deux régions, de signes électriques opposés et dont les charges se neutralisent : 1° *un noyau central, de charge résultante positive et où se concentre pratiquement toute la masse de l'atome* ; 2° *une distribution d'électrons périphériques*, où nous distinguons d'ailleurs deux groupes : *a*) une couche superficielle (*électrons de valence*) à laquelle est dû le caractère général de la plupart des propriétés physiques et chimiques des éléments ; *b*) les couches intermédiaires, qui entrent en jeu surtout dans la production des rayons X.

a) La région centrale de l'atome ou noyau atomique.

La diffusion des particules α. — C'est encore aux particules α, mais aussi au savant génial qu'est sir E. Rutherford, que nous devons la capitale découverte du noyau atomique.

Lorsqu'un pinceau bien délimité de rayons α traverse, dans le vide, un mince écran métallique, il se diffuse, son contour s'élargit et perd sa netteté. En comptant le nombre des particules α ainsi déviées, on voit qu'elles se répartissent autour de la direction centrale suivant la loi des probabilités (Geiger, 1908) (1). Cependant, en 1909, MM. Geiger et Marsden observèrent un phénomène très curieux, un petit nombre des particules α incidentes sont déviées par l'écran qu'elles traversent d'un angle si grand qu'elles arrivent à émerger du côté même de l'incidence. Pour les particules α du RaC, par exemple, traversant un écran de platine, 1 particule α sur 8000 se trouve déviée de plus d'un angle droit. Or ce nombre est très supérieur à celui qui résulte, d'après la loi des probabilités, des effets cumulatifs dûs aux chocs avec les électrons des atomes traversés (2).

(1) Geiger, *Proc. Roy. Soc. A.*, 1908, t. 81, p. 174 et 1910, t. 83, p. 492.
(2) Geiger et Marsden, *Proc. Roy. Soc. A.*, 1909, t. 82, p. 495.

Ce phénomène ne peut s'expliquer, ainsi que sir E. Rutherford l'a établi (1911), que si cette grande et exceptionnelle déviation résulte d'un choc unique, mais particulièrement violent, sur un des atomes rencontrés par la particule α. Il faut alors que l'atome contienne un *noyau* très massif, extrêmement petit et possédant une charge électrique *positive* extraordinairement concentrée, au milieu d'une sphère relativement énorme et presque vide où n'existeraient que des électrons (1).

En passant à travers d'innombrables atomes, les particules α, qui sont elles-mêmes des noyaux d'atomes d'hélium, ne rencontrent pas leurs noyaux extrêmement petits; cependant, par hasard, quelques-unes d'entre elles passeront très près d'un noyau atomique, et une force répulsive énorme s'exercera alors entre les deux noyaux d'atomes ainsi en présence. Si l'atome rencontré est plus lourd que la particule α (atome d'or ou de platine), celle-ci décrira une trajectoire hyperbolique et sera fortement déviée. En supposant que la loi de répulsion des deux noyaux est la loi de Newton (intensité de la force en raison inverse du carré de la distance), Sir E. Rutherford a pu calculer quelle devait être la proportion des particules α incidentes (incidence normale) déviées d'un angle donné.

L'expérience a pleinement vérifié les résultats du calcul (2).

Elle a établi : 1° que, pour les noyaux des atomes lourds, la loi de Newton est exacte jusqu'à une distance du noyau égale à 3×10^{-12} cm.; 2° que la *charge positive du noyau* est égale, ainsi que Van den Broek l'a remarqué, en 1913, au *nombre atomique* N, c'est-à-dire au rang de l'élément dans la série périodique de Mendelleff (3). Nous allons voir bientôt toute l'importance de cette nouvelle constante de l'élément chimique.

M. Chadwick a récemment apporté à la méthode d'étude de la diffusion des rayons α des perfectionnements importants et il a obtenu pour la charge nucléaire des éléments : platine, argent et cuivre les nombres 77,4; 46,3 et 29,3; alors que les nombres atomiques sont 78, 47 et 29 (4).

(1) Rutherford, *Phil. Mag.*, 1911, t. 21, p. 669.

(2) Geiger, *Proc. Manch. Lit. and Phil. Soc.*, 1911, t. 55, p, 20; *Proc. Roy. Soc. A.*, 1912, t. 86, p. 236; C. G. Darwin, *Phil. Mag.*, 1912, t. 23, p. 901; Rutherford et Nuttall, *Phil. Mag.*, 1913, t. 26, p. 702; Geiger et Marsden, *Phil. Mag.*, 1913, t. 25, p. 604.

(3) Van den Broek, *Nature*, 1913, t. 93, p. 373 et 476; Soddt, *ibid.*, p. 399 452; E. Rutherford, *ibid.*, p. 428.

(4) J. Chadwick, *Phil. Mag.*, 1920, t. 40, p. 734.

Dans ces rencontres de particules α et d'atomes d'or ou de platine, les deux noyaux s'approchent jusqu'à une distance d'environ 3×10^{-12} cm. C'est donc le rayon maximum du noyau d'un atome lourd.

Dans leur choc avec les noyaux d'atomes plus légers qu'elles les particules α ne sont pas sensiblement déviées, mais les atomes frappés sont lancés avec grande vitesse. Nous avons vu que, dans l'hydrogène, c'est ainsi que naissent les particules « H » (1). Dans ce cas, les forces répulsives sont beaucoup moindres que dans le cas des noyaux d'atomes lourds, à charge élevée. Les noyaux d'hélium et d'hydrogène pourront donc s'approcher davantage, mais on observe alors que la loi de Newton ne s'applique plus. La plus courte distance obtenue est de l'ordre de 3×10^{-13} cm. ; c'est-à-dire du même ordre que le diamètre de l'électron. Ce résultat montre : 1° que dans le noyau d'hélium, il doit exister des électrons, et 2° que le noyau atomique de l'hydrogène doit être plus petit que l'électron lui-même. C'est pourquoi, selon sir E. Rutherford (1914), il se peut que la masse de ce noyau si petit soit toute d'origine électromagnétique et qu'ainsi le *noyau atomique d'hydrogène* soit simplement l'*atome d'électricité positive* vainement cherché jusqu'à ce jour (2).

Dans cette hypothèse, la masse du noyau d'hydrogène ou particule « H » étant 1850 fois celle de l'électron, son rayon doit être 1850 fois plus petit, c'est-à-dire de l'ordre de 10^{-16} cm.

Le nombre atomique mesure, ainsi que nous venons de le voir, la charge positive résultante du noyau atomique; or, puisque l'atome est *électriquement neutre*, c'est aussi le nombre des électrons qui entourent le noyau ou électrons « *périphériques* » (Mme Curie).

Cette dernière conclusion résultait déjà des expériences de M. Barkla sur la dispersion des rayons X par les éléments légers, et de la théorie de Sir J. J. Thomson (chaque électron est supposé agir comme centre diffractant) (3).

Deux autres méthodes, entièrement différentes des précédentes, permettent également de déterminer les nombres atomiques, c'est-

(1) C. G. Darwin, *Phil. Mag.*, 1914, t. 27, p. 499; Sir E. Rutherford, *ibid.*, 1919, t. 37, p. 587; etc...

(2) Sir E. Rutherford, *Phil. Mag.*, 1914, t. 27, p. 488.

(3) Barkla, *Phil. Mag.*, 1904, t. 7, p. 543; 1909, t. 17, p. 739; 1911, t. 21, p. 270 et 648; Sir J. J. Thomson, *Passage de l'Electricité à travers les gaz* (traduction Fric et Faure, Gauthier-Villars, Paris, 1912), *id.*, *La Théorie Atomique* (traduction Ch. Moureu, Gauthier-Villars, Paris, 1919).

à-dire les charges positives résultantes des noyaux atomiques, elles sont basées : 1° sur la loi de Moseley, relative aux spectres de rayons X; 2° sur les lois de déplacement des éléments radioactifs dans la série périodique. Examinons-les brièvement.

Les spectres de rayons X des éléments et les nombres atomiques. — Les rayons X ne nous permettent pas seulement de voir les atomes et d'élucider la structure des cristaux (Voir 1re partie), ils nous apportent encore de précieux renseignements sur la structure des atomes eux-mêmes.

A l'aide d'un cristal dont on connaît la symétrie et les dimensions interatomiques (équidistance des plans réticulaires), on peut mesurer les longueurs d'onde du spectre des rayons X (1).

Chaque élément possède un spectre de rayons X caractéristique, comme il a on spectre lumineux qui lui est propre. Mais, à la différence des spectres lumineux, très compliqués, les spectres de rayons X, tous analogues entre eux, ne comprennent qu'un petit nombre de lignes brillantes, qui se distribuent en séries désignées par les lettres : J, K, L, M, etc... (Barkla), suivant leurs fréquences ou pouvoirs pénétrants décroissants.

En étudiant les principales lignes des séries K et L des éléments compris entre l'aluminium et l'or dans la classification périodique, Moseley a remarqué (1913-1914) *qu'en passant d'un élément au suivant, la racine carrée de la fréquence d'une ligne donnée croît d'une quantité sensiblement constante*, c'est-à-dire *est une fonction linéaire du nombre atomique* (Loi de Moseley) (2).

Au cours de ces dernières années, ces résultats ont été confirmés et étendus à presque tous les éléments compris entre le sodium et l'uranium (MM. Siegbahn, Stenström, M. de Broglie, Blake, Duane, L. de Broglie, Dauvillier, etc., etc...), qu'il s'agisse des raies d'émission ou des bandes d'absorption (M. de Broglie).

Ainsi, la *succession des éléments dans le système périodique correspond à l'accroissement progressif, par unités entières successives, de la charge positive résultante du noyau atomique et de l'addition simultanée d'un électron dans la région extérieure au noyau.* Le nombre atomique est donc une constante plus fondamentale que le poids atomique. Et ce qui le prouve, c'est que la série des éléments déduite de la loi de Moseley est identique à

(1) Sir W. H. Bragg et W. L. Bragg, *Rayons X et structure cristalline* (*op. cit.*); M. de Broglie, *in Les progrès de la Physique moléculaire* (Gauthier-Villars, Paris, 1914).

(2) H. G. J. Moseley, *Phil. Mag.*, 1913, t. 26, p. 1024; 1914, t. 27, p. 703; W. Kossel, *Zeit. Physik*, 1920, t. 2, p. 470.

Classification pério

	Groupe 0.	Groupe I.	Groupe II.	Gronpe III.	Groupe
1 Hydrogène H 1,008	2 Hélium He 4,00	3 Lithium Li 6,94	4 Glucinium Gl 9,1	5 Bore B 10,9	6 Carb C 12
	10 Néon Ne 20,2	11 Sodium Na 23,00	12 Magnésium Mg 24,32	13 Aluminium Al 27,1	14 Silic Si 2
	18 Argon A 39,9	19 Potassium K 39,10	20 Calcium Ca 40,07	21 Scandium Sc 45,1	22 Titan Ti 4
		29 Cuivre Cu 63,57	30 Zinc Zn 65,37	31 Gallium Ga 70,1	32 Germani Ge 7
	36 Krypton Kr 82,92	37 Bubidium Rb 85,45	38 Strontium Sr 87,63	39 Tttrium Yt 89,33	4 Zircon Zr 9
		47 Argent Ag 107,88	48 Cadmium Cd 112,40	49 Indium In 114,8	5 Étan Sn 11
	54 Xénon Xe 130,2	55 Cœsium Cs 132,81	56 Baryum Ba 137,37	57 Lanthane La 139,0	
	63 Europium Eu 152,0		64 Gadolinium Gd 157,3	65 Terbium Tb 159,2	
	69 Tbulium Tm 168,5		70 Ytterbium Yb 173,5	71 Lutécium Lu 175,0	—
		79 Or Au 197,2	80 Mercure Hg 200,6	81 Thallium Tl 204,0	82 Plomb Pb 207,
	86 Émanation du Radium Nt (222,4)	87 —	88 Radium Ra 226,0	89 Actinium (226) ?	90 Thoriu Th 23

Seules, les six

éments (1921).

pe V.	Groupe VI.	Groupe VII.	Groupe VIII.		
7 rote 14,008	8 Oxygène O 16,00	9 Fluor F 19,0			
15 sphore 31,04	16 Soufre S 32,06	17 Chlore Cl 35,46			
23 nadium 51,0	24 Chrome Cr 52,0	25 Manganèse Mn 54,93	26 Fer Fe 55,84	27 Cobalt Co 58,97	28 Nickel Ni 58,68
33 rsenic 74,96	34 Sélénium Se 79,2	35 Brome Br 79,92			
41 iobium b 93,1	42 Molybdène Mo 96,0	43 —	44 Ruthénium Ru 101,7	45 Rhodium Rh 102,9	46 Palladium Pd 106,7
51 timoine 120,2	52 Tellure Te 127,5	53 Iode I 126,92			
58 érium 140,25	59 Praséodyme Pr 140,9	60 Néodyme Nd 144,3	61 [—]	62 Samarium Sa 150,4	
66 sprosium y 162,5	67 Holmium Ho 163,5	68 Erbium Er 167,7			
73 Tantale a 181,5	74 Tungstène W 184,0	75 —	76 Osmium Os 190,9	77 Iridium Ir 193,1	78 Platine Pt 195,2
83 bismuth i 208,0	84 Polonium. Po (210) ?	85 —			
91 anium X_2 (234) ?	92 Uranium U 238,2				

quées — sont vacantes.

la série de Mendéleeff, où nous connaissons trois inversions de poids atomiques (Ar-K; Ni-Co; Te-I).

La découverte de Moseley est le principe d'une méthode d'analyse aussi puissante que sûre, puisqu'elle caractérise, sans aucune ambigüité, l'élément cherché par sa place même dans la Table de Mendéleeff. Aussi, dans des préparations de terres rares soumises par M. Urbain à Moseley, celui-ci a-t-il pu retrouver, en quelques jours, tous les éléments dont la laborieuse identification avait exigé les patients efforts de plusieurs générations de chimistes distingués (1).

Cette méthode a même permis de découvrir la place exacte des seuls éléments qui soient encore inconnus. La relation de Moseley révèle, en effet, l'intervalle où s'insère un élément encore inconnu en exigeant un accroissement de deux unités au lieu d'une pour le nombre atomique des éléments connus adjacents. De l'hydrogène à l'uranium, il ne peut exister que *quatre-vingt-douze* éléments différents, parmi lesquels il reste encore *six* éléments à découvrir, représentés par les nombres atomiques 43, 61, 72, 75, 85 et 87 (Voir le tableau périodique ci-joint).

Moseley a supposé que le nombre atomique de l'hydrogène est 1. Cette hypothèse est très probablement exacte, car : 1° les particules « H », qui sont certainement des noyaux atomiques d'hydrogène, ne portent jamais qu'une seule charge positive; 2° lorsqu'on suppose $\mathfrak{N}_H = 1$ dans la relation de Moseley, on obtient une longueur d'onde $\lambda = 914$ A, qui est très exactement celle de la plus courte des lignes du spectre ultra-violet de l'hydrogène récemment découvert par M. Lyman ($\lambda = 912$ A) (2). Ce spectre ultra-violet de l'hydrogène serait donc en réalité son spectre K de rayons X.

Pour l'hélium, le nombre atomique 2 résulte naturellement de la charge de la particule α (noyau d'hélium); de sorte qu'il ne parait y avoir, dans la série périodique, aucune place libre pour les éléments dits stellaires (nébulium, coronium, etc.), qu'on suppose être des gaz analogues à l'hydrogène ou à l'hélium

(1) G. Urbain, *Proc. Roy. Soc. A.*, 1917, t. 93, p. xxvii; MM. Siegbahn, Lindhet et Stensson viennent d'établir, tout récemment, une méthode d'analyse spectrale par les rayons X qui permet d'identifier tous les éléments compris entre le sodium et l'uranium, au moyen de deux spectrogrammes (pose : 2 heures chacun) obtenus avec des cristaux de calcite (1 à 4,6 A) et de gypse (2,6 à 11,6 Angström) (*Zeit. Physik*, 1921, t. 4, p. 61).

(2) Lyman, *The Spectroscopy of the extreme ultraviolet* (Longmans, Londres, 1917).

(le poids atomique du Nb serait voisin de 3, d'après les belles

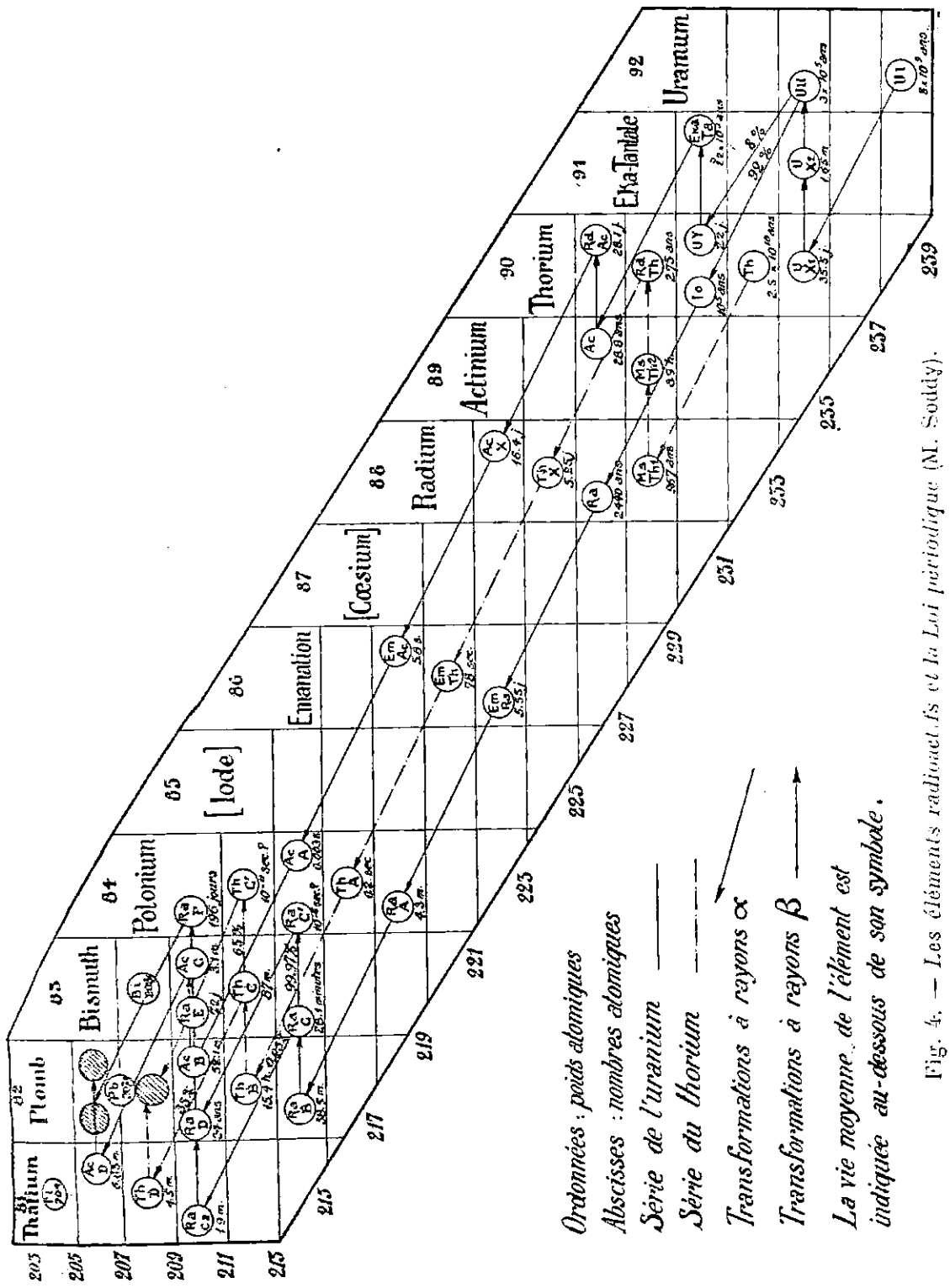


Fig. 4. — Les éléments radioactifs et la Loi périodique (M. Soddy).

recherches de spectroscopie interférentielle de MM. Fabry, Buisson et Bourget, 1913).

Les lois de déplacement des éléments radioactifs dans la série périodique. Les éléments isotopes. — Ce double fait que le nombre atomique représente la charge positive du noyau atomique et que c'est ce facteur et non le poids atomique qui détermine le caractère chimique d'un élément va ressortir avec une évidence encore plus grande de l'examen de la nature chimique des éléments radioactifs :

Le tableau ci-dessus (*fig.* 4), emprunté à l'excellent petit livre de M. Soddy (*Le Radium, op. cit.*), représente tous les éléments radioactifs actuellement connus, ainsi que leur mode de filiation et leur caractère chimique, c'est-à-dire le rang qu'ils occupent dans la série périodique ou nombre atomique (à chaque colonne verticale ne correspond qu'un nombre atomique).

On voit immédiatement que deux lois très simples règlent, au point de vue chimique, l'évolution des éléments radioactifs : 1° *Toute transformation à rayons α abaisse le poids atomique de 4 unités et le nombre atomique de 2 unités* (loi de Soddy, 1911) (1); 2° *Toute transformation à rayons β conserve le poids atomique et élève le nombre atomique d'une unité* (loi de Russell, Soddy et Fajans, 1913) (2).

Il est évident que les désintégrations radioactives qui, d'une part, échappent totalement à nos prises et, d'autre part, donnent lieu à des émissions de particules positives (particules α), n'intéressent que les noyaux des atomes qui en sont le siège. Dès lors, les lois ci-dessus indiquent clairement que le nombre atomique représente la charge positive du noyau, puisqu'il est abaissé de 2 unités par l'émission d'une particule α qui, en effet, emporte deux charges positives et qu'il est augmenté d'une unité par l'émission d'une particule β qui, de ce fait, libère une charge positive équivalente dans le noyau.

Les phénomènes radioactifs montrent, en outre, que les noyaux atomiques sont généralement constitués par des particules positives et des électrons (électrons nucléaires). Ces derniers semblent, en effet, nécessaires à la stabilité des noyaux où s'accumulent les charges positives de l'atome.

Il résulte des lois précédentes que la série consécutive d'une transformation à rayons α et de deux transformations à rayons β restitue la valeur de la charge positive résultante du noyau ou le

(1) F. Soddy, *The Chemistry of the Radioelements*, 1911, t. 1, 1re édit., p. 29 (trad. française Philippi, Gauthier-Villars, Paris, 1913).

(2) Russell, *Chem. News*, 1913, t. 107, p. 49; K. Fajans, *Phys. Zeit.*, 1913, t. 14, p. 131; F. Soddy, *Chem. News*, 1913, t. 107, p. 97.

nombre atomique; elle doit donc reproduire un élément chimiquement identique, mais de poids atomique inférieur de 4 unités. De tels éléments existent effectivement, ce sont les éléments *isotopes*, découverts par M. Soddy en 1911 (1).

C'est sous forme d'éléments radioactifs de spectres identiques et *chimiquement inséparables* que les isotopes ont d'abord été reconnus : radium et mésothorium, ionium et thorium, plomb et radioplomb, etc... Seule, la radioactivité pouvait susciter la découverte des isotopes. C'est, en effet, parce que nous assistons à la genèse des isotopes, par désintégration radioactive de générateurs chimiquement différents, que nous pouvons avoir entre les mains des éléments chimiquement identiques et cependant séparés.

L'étude des isotopes radioactifs est très difficile, car ces éléments, d'ailleurs fort rares, étant en voie de destruction continue et spontanée, nous ne pouvons en isoler que des quantités infimes (2). Mais un cas particulièrement avantageux est celui du plomb. La théorie de la désintégration radioactive de MM. Rutherford et Soddy (1903) d'une part, et les lois du déplacement chimique des éléments radioactifs que nous avons énoncées plus haut, d'autre part, prévoient, comme terme final, non radioactif, de chacune des trois séries de désintégration (U, Th, Ac) un même élément, qui doit être chimiquement identique au plomb ordinaire, mais en différer par le poids atomique : PbU = 206; PbTh = 208. (Pb ordinaire = 207,2). Pouvons-nous reconnaître ces trois variétés isotopes du plomb?

Le plomb d'origine radioactive étant stable, comme le plomb ordinaire, il doit s'accumuler dans les minéraux radioactifs d'uranium ou de thorium (3); et les trois variétés isotopes doivent se trouver ainsi naturellement séparées. C'est exactement ce qu'ont

(1) F. Soddy, *Annual Reports on the Progress of Chemistry for 1910*, p. 235 (Gurney et Jackson, Londres, 1911).

(2) A. Fleck, *Chem. News*, 1912, t. 106, p. 128; *J. Chem. Soc.*, 1913, t. 103, p. 381 et 1052.

(3) La détermination du rapport des proportions de plomb et d'uranium dans les minéraux permet ainsi de connaître leur âge (si tout le plomb qu'ils contiennent est d'origine radioactive, hypothèse que la valeur du poids atomique rend très vraisemblable). M. Holmes a trouvé ainsi que la période carbonifère remonte à 140 millions d'années, et la période précambrienne, à 1.000 ou 1.600 millions d'années (*Proc. Roy. Soc. A.*, 1911, t. 85, p. 248). Tout récemment, M. Russell, en généralisant ces résultats, c'est-à-dire en admettant que tout le plomb que renferme l'écorce terrestre est d'origine radioactive, trouve que l'origine de l'écorce doit être *au plus* six fois plus ancienne que les minéraux les plus anciens et daterait de quelques milliards d'années (*Proc. Roy. Soc. A.*, 1921, t. 99, p. 84).

vérifié les nombreux expérimentateurs qui, au cours de ces dernières années, ont déterminé le poids atomique du plomb extrait, soit de la galène, soit des minéraux d'uranium ou de thorium. Voici les résultats extrêmes obtenus (1) :

Origine du plomb.	Poids atomique.
Galène	207,15—207,20
Minéraux d'uranium	206,05—207,004
Minéraux de thorium (thorite contenant un peu d'uranium)	206,84—207,90

Ces trois variétés isotopes du plomb ont fait l'objet de nombreuses recherches. Tous les essais entrepris pour en effectuer la séparation par voie chimique ou physique (cristallisation fractionnée des sels — plus de 1.000 fractionnements, — centrifugation fractionnée du métal fondu, distillation fractionnée) se sont montrés absolument infructueux. Les points de fusion, les chaleurs spécifiques, les coefficients de dilatation, les volumes atomiques, les indices de réfraction des nitrates cristallisés, les solubilités moléculaires des nitrates, les propriétés électriques, etc., se sont montrés identiques. Les spectres de rayons X sont identiques et identiques au spectre de rayons γ du radium B, isotope radioactif du plomb, de poids atomique 214. Les spectres lumineux sont également identiques, sauf de très légères différences entre les longueurs d'onde de quelques lignes. La ligne la plus intense (λ 4058) du plomb Ur est moins réfrangible et celle du PbTh, plus réfrangible, que celle du plomb ordinaire (2). Mais la différence est extrêmement petite : 1/3.000.000 soit 0,011 A, c'est-à-dire le 1/300 de la différence présentée par les deux raies jaunes du sodium D_1 et D_2. En dehors de la masse atomique, cet infime écart spectral est la seule différence d'ordre physico-chimique qu'on ait pu établir entre les variétés isotopes.

Cependant les propriétés qui dépendent directement de la masse atomique, c'est-à-dire de la composition globale du noyau, doivent être différentes; on constate, en effet, que la densité du métal, la solubilité du nitrate exprimée en grammes par litre, etc., varient avec l'origine de la variété de plomb isotope et exactement de la quantité prévue (3).

(1) Pour le détail des résultats, consulter les remarquables rapports de M. F. Soddy, publiés dans *Annual Reports on the Progress of Chemistry* (*op. cit.*), 1914 et années suivantes.

(2) Aronberg, *Astrophys. Journ.*, 1918, t. 47, p. 96; Merton, *Proc. Roy. Soc. A.*, 1920, t. 96, p. 388; 1921, t. 100, p. 84.

(3) F. Soddy, *Ann. Reports* (*op. cit.*).

Les spectres de rayons positifs et les isotopes des éléments ordinaires. — L'isotopie est-elle, comme la radioactivité, l'apanage de quelques éléments seulement ou est-ce une propriété générale de la matière? Pour les éléments non radioactifs, aucune différence certaine de poids atomique ou de spectre n'a été signalée suivant l'origine minéralogique (1). L'existence de variétés isotopes chez les éléments ordinaires vient cependant d'être brillamment établie par les beaux travaux de M. F. W. Aston, du Laboratoire Cavendish (Cambridge), sur les spectres de rayons positifs des éléments (1919-1921) (2).

Nous avons vu que Sir J. J. Thomson identifie les particules d'un mince faisceau de rayons positifs en les recevant sur une plaque photographique, après les avoir soumises à un double champ électrique et magnétique, qui les sépare suivant des trajectoires paraboliques divergentes. Chacune de ces lignes est caractéristique d'une valeur donnée du rapport e/m, de la charge à la masse.

Au cours de ces dernières années, M. Aston a pu perfectionner le dispositif de Sir J. J. Thomson jusqu'au point de lui permettre la détermination des masses des particules positives *au 1/1000e près.* Au lieu d'étaler les particules sur une longue ligne parabolique, M. Aston les concentre sur une courte ligne sensiblement droite, de sorte qu'après dispersion électromagnétique, l'étroit faisceau de rayons positifs présente l'aspect des spectres de lignes produits par le prisme en optique (« spectres de masse »). A ces diverses lignes spectrales, correspondent soit des particules de masses différentes, soit des particules de même masse, mais de charges électriques multiples. Il suffit de mesurer la distance de chaque ligne à certaines lignes repères (dues à des particules connues), pour connaître directement la masse de l'atome ou de la molécule qui la constitue. Si un élément consiste en un mélange de plusieurs isotopes, ceux-ci se révéleront donc par un spectre de masse composé de plusieurs lignes.

(1) Pour le *chlore*, qui, ainsi que nous le verrons, contient au moins deux isotopes, Mlle I. Curie a récemment obtenu le même poids atomique (Cl = 35,46) qu'il s'agisse de chlore ordinaire (extrait de NaCl de la mer) ou de chlore extrait de sodalite du Canada, ou d'un chlorophosphate de Ca de Norvège; cependant un échantillon de NaCl de l'Afrique Centrale a fourni Cl = 35,60 (*C. R.*, 1921, t. **172**, p. 1025). Le *nickel*, également formé de deux isotopes, présente le même poids atomique que son origine soit la croûte terrestre (Ni = 59,70) ou des météorites (Ni = 59,68) (Baxter et Parsons, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1921, t. **43**, p. 507).

(2) F. W. Aston, *Phil. Mag.*, 1920, t. **39**, p. 611; 1920, t. **40**, p. 628; 1921, t. **42**, p. 140 et 436; *Nature*, 1921, t. **107**, p. 520).

Jusqu'à ce jour (décembre 1921), 33 éléments ordinaires ont été examinés, qui dans 27 cas ont fourni un spectre de rayons positifs mesurable. 12 éléments au moins manifestent avec certitude leur complexité, ils constituent des mélanges de plusieurs isotopes de poids atomiques différents (la complexité du néon avait déjà été établie par Sir J. J. Thomson, en 1912) (1). A cause de leur importance fondamentale au point de vue de notre connaissance de la structure de la matière, nous rassemblons, dans le tableau ci-dessous, tous les résultats obtenus (2) (les nombres entre parenthèses indiquent des valeurs encore provisoires) :

Variétés isotopes des éléments révélées par les spectres de rayons positifs.

Élément.	Nombre atomique.	Masse atomique.	Nombre minimum d'isotopes.	Masse des isotopes (dans l'ordre de leur intensité).
H	1	1,008	1	1,008
He	2	3,99	1	4
Li	3	6,94	2	7,6
Gl	4	9,1	1	9
B	5	10,90	2	11,10
C	6	12,00	1	12
N	7	14,01	1	14
O	8	16,00	1	16
F	9	19,00	1	19
Ne	10	20,20	2	20, 22, (21)
Na	11	23,00	1	23
Mg	12	24,32	3	24, 25, 26
Si	14	28,3	2	28, 29, (30)
P	15	31,04	1	31
S	16	32,06	1	32
Cl	17	35,46	2	35, 37, (39)
A	18	39,88	2	40, 36
K	19	39,10	2	39, 41
Ni	28	58,68	2	58, 60
As	33	74,96	1	75
Br	35	79,92	2	79, 81
Kr	36	82,92	6	84, 86, 82, 83, 80, 78
Rb	37	85,45	2	85, 87
I	53	126,92	1	127
X	54	130,2	5 (7)	129, 132, 131, 134, 136, (128), (130 ?)
Cs	55	132,81	1	133
Hg	80	200,6	(6)	(197-200), 202, 204

(1) Sir J. J. Thomson, Bakerian Lecture, *Proc. Roy. Soc. A.*, 1913, t. 89, ; *Revue scientifique*, 1916, p. 41 et 71.

(2 Tous les résultats indiqués sont dus à M. Aston (*loc. cit.*) sauf ceux relatifs

Lorsqu'on introduit dans le tube à rayons positifs des composés gazeux on obtient, en outre des lignes spectrales des atomes, celles des molécules; par exemple, dans HCl, on voit HCl_{35} et HCl_{37}. On observe également la présence d'associations atomiques nouvelles et probablement très éphémères et très instables dans les conditions ordinaires, telles que la molécule d'hydrogène triatomique H_3 (isolée récemment par M. Wendt) ou les radicaux libres dérivés des carbures d'hydrogène : CH, CH^2, CH^3, etc... Au point de vue purement chimique, on voit tous les services qu'on peut attendre de cette nouvelle méthode d'analyse de la matière (1).

Pour les éléments dont il n'existe qu'un seul isotope, on remarque l'excellent accord des masses atomiques déterminées par cette méthode et de celles obtenues par les meilleures méthodes chimiques ou physico-chimiques.

Un caractère particulièrement frappant des résultats de M. Aston est que, pour tous les éléments, sauf l'*hydrogène*, les masses atomiques rapportées à l'oxygène (0 = 16) sont des nombres entiers à 0,1 0/0 près.

Voici donc expérimentalement justifiées l'hypothèse de Schutzenberger, Ramsay, etc..., suivant laquelle les masses atomiques ordinaires ne sont que des valeurs moyennes et l'opinion confuse des nombreux chimistes qui ont pensé que toutes les masses atomiques devraient être des nombres entiers.

Mais, en même temps que diminue l'importance théorique attribuée jusqu'ici au *poids atomique*, celle du *nombre atomique* grandit corrélativement. Le nombre atomique est vraiment la grandeur fondamentale d'où dépendent les propriétés physiques

à Gl (G. P. Thomson, *Phil. Mag.*, 1921, t. 42, p. 857) et Mg (Dempster, *Science*, 1920, t. 52, p. 559). Les éléments suivants : Se, Te, Sb, Sn (Aston), Ca, Sr (G. P. Thomson) n'ont conduit à aucune conclusion nette, on peut cependant affirmer que l'étain est également un élément complexe.

(1) L'élégante méthode de M. Aston révèle les isotopes en les isolant, c'est donc une méthode de séparation. Nous avons vu plus haut que d'autres peuvent être imaginées, les plus séduisantes *a priori* étant basées sur la diffusion à travers une paroi poreuse ou la diffusion thermique (Lindemann, *Phil. Mag.*, t. 38, 1919, p. 173; *Proc. Roy. Soc.* A, t. 99, 1921, p. 87; S. Chapman, *Phil. Mag.*, t. 38, 1919, p. 182). Des essais entrepris sur le néon (Aston, *Phil. Mag.*, t. 37, 1919, p. 523) par diffusion, puis sur le mercure, par distillation fractionnée a très basse pression (Brönsted et Hevesy, *Nature*, t. 106, 1920, p. 144; Harkins et Mulliken, *id.* t. 108, 1921, p. 146) et sur l'acide chlorhydrique par distillation fractionnée à très basse pression et très basse température (Brönsted et Hevesy, *Nature*, t. 106, 1921, p. 619) ou par diffusion fractionnée (Harkins, *Nature*, t. 108, 1921, p. 209) n'ont abouti jusqu'ici qu'à de très légères séparations des isotopes en présence (de l'ordre du 1/1000).

et chimiques de la matière. C'est ce dernier qui caractérise chacun des types *chimiques* élémentaires qu'a découverts le génie de Lavoisier, qui en fixe et le nombre et le rang dans la classification des éléments. Au même nombre atomique ne peuvent correspondre que des éléments chimiquement identiques (isotopes), de poids atomiques identiques (isobares) ou différents et de stabilité constante ou non (éléments radioactifs). A deux nombres atomiques différents ne peuvent correspondre que des éléments chimiquement différents (hétérotopes de Soddy) de poids atomiques et de stabilités identiques ou différents.

Examinons maintenant les enseignements de tous ces faits, au point de vue de la composition des noyaux atomiques.

La structure des noyaux atomiques. — Le petit nombre d'électrons qu'on est conduit à supposer dans l'atome oblige à admettre que, pratiquement, toute la masse de celui-ci à son siège dans le noyau central, c'est-à-dire dans les centres positifs qui le constituent. Dès lors, puisque l'unité de charge positive est associée au noyau de l'atome d'hydrogène, à chaque unité de masse atomique doit correspondre un noyau d'hydrogène avec une charge positive (proton de Sir E. Rutherford). Le nombre des électrons nucléaires est égal à la différence entre le poids atomique A et le nombre atomique $\mathfrak{N}$ soit $(A-\mathfrak{N})$ et nous savons maintenant que cette différence est effectivement un nombre entier exact. Le nombre atomique $\mathfrak{N}$ représente la charge positive résultante du noyau (somme algébrique des charges positives et négatives) :

$$\mathfrak{N} = A - (A - \mathfrak{N})$$

ainsi que le nombre des électrons périphériques.

Mais, puisque les masses atomiques ne sont pas des multiples *exacts* de celle de l'hydrogène, est-il possible d'admettre que tous les noyaux atomiques soient finalement composés de noyaux d'hydrogène et d'électrons?

Les phénomènes de désintégration nous ont révélé comme éléments constitutifs des noyaux, en dehors des noyaux d'hydrogène $H^{+} = 1{,}008$, des noyaux d'hélium $He^{++} = 3(?)$ et $He^{++} = 4$. Or, ces noyaux d'hélium qui se montrent capables de résister à l'énorme perturbation du système atomique qui provoque leur émission, doivent manifestement représenter des structures éminemment stables et *préexister comme tels* dans les noyaux beaucoup moins stables des autres atomes. Ce sont donc les principales unités constitutives secondaires des atomes, leurs masses sont des nombres entiers.

Mais ces noyaux d'hélium sont-ils, à leur tour, composés de noyaux d'hydrogène? Il semble dans ce cas, que la masse atomique de l'hélium ordinaire devrait être $4 \times 1,008 = 4,032$ au lieu de 4,00. Cette divergence s'explique très simplement si l'on admet l'origine purement électromagnétique de la masse. On calcule, en effet, que de l'association intime d'un centre positif et d'un électron, il doit résulter, par suite de la superposition des champs électriques (« packing effect ») une perte de masse. Pour rendre compte de la différence ci-dessus, il suffit que les centres positifs et négatifs dans le noyau d'hélium soient distants de 400 fois le rayon du centre positif. Il se peut aussi qu'une perte de masse provienne d'un dégagement d'énergie considérable lors de la formation de ces noyaux d'hélium à partir de noyaux d'hydrogène (Langevin, Einstein) et cette hypothèse rend beaucoup mieux compte de leur extrême stabilité (1). Selon Sir E. Rutherford, les électrons jouent dans l'atome un rôle tout différent suivant qu'ils appartiennent au noyau ou à la région externe. Les électrons périphériques sont très éloignés les uns des autres ainsi que du noyau et leur distribution ne doit dépendre que de leurs répulsions mutuelles et de la charge nucléaire; tandis que dans le noyau même, électrons et noyaux d'hydrogène forment de très intimes et très rigides combinaisons, d'où résultent des déformations de ces éléments et des modifications peut-être profondes apportées au mode d'action des forces en jeu. Ainsi, on peut admettre, pour le noyau d'hélium ou particule α la structure schématique suivante : 4 noyaux d'hydrogène, très petits, symétriquement placés entre 2 électrons 2000 fois plus gros, mais ceux-ci fortement aplatis par l'attraction électrostatique puissante des charges positives : le noyau d'hélium aurait ainsi la forme d'un disque, ou d'un ellip-

(1) La synthèse des noyaux atomiques lourds à partir d'électrons et de noyaux légers d'hydrogène et d'hélium serait donc fortement exothermique. Il est probable que cette synthèse s'effectue dans les astres, dont l'évolution nous présente, au début, des masses nébulaires très diluées, ne contenant que des gaz légers (hydrogène, nébulium, hélium), puis des étoiles « géantes » gazeuses, dont la température augmente, et enfin des étoiles « naines » (notre soleil, par exemple), dont la température décroît. L'énorme quantité d'énergie rayonnée par les étoiles géantes (de l'ordre de 1000 fois celle du soleil) trouve alors dans l'hypothèse précédente une origine adéquate. La nécessité de faire appel à l'énergie intra-atomique pour expliquer le rayonnement des étoiles ressort également de l'étude des étoiles variables (δ Céphée) et du nombre actuellement admis pour l'âge de la terre. Ces passionnants problèmes ont été envisagés au dernier congrès de la *British Assoc. for the Advanc. of Science*, Edinburg, 1921. Voir egalement : J. Perrin, *Matière et Lumière* (*Ann. de Phys*, 1919, t. 11, p. 5.)

soïde aplati (1). Il résulte, des dimensions relatives de l'électron et du noyau d'hydrogène, que les dimensions des noyaux atomiques sont surtout déterminées par celles des électrons qu'ils contiennent et qu'à son voisinage immédiat, un noyau doit agir comme un corps *négativement* électrisé, tandis qu'à plus grande distance c'est la force due à sa charge *positive* résultante qui s'exerce. Aucun électron ne peut être en équilibre très près du noyau, ce que montre, en effet, la validité de la loi de Coulomb dans cette région. D'après l'étude des spectres de rayons X, on peut situer la première couche des électrons périphériques à une distance du noyau égale à 100×10^{-12} cm.

A l'appui de l'hypothèse du rôle important joué par le noyau d'hélium dans la structure des noyaux atomiques, on peut remarquer, avec Rydberg (1886) et Harkins (2) qu'à de rares exceptions près, les éléments de nombre atomique *pair* ont des poids atomiques *multiples de 4* exactement. Si l'on range les éléments suivant leur ordre d'abondance dans la nature, on constate que 98 0/0 de la matière des météorites est formée d'éléments à nombre atomique pair (Fe, Ni, Si, Mg, S, Ca, etc...) et que la composition moyenne de l'écorce terrestre : O = 47,33 0/0, Si = 27,74 0/0, Al = 7,85 0/0, Fe = 4,50 0/0, Ca = 3,47 0/0, etc..., montre que 89 0/0 de ses atomes appartiennent à des éléments pairs. Or la radioactivité prouve quelle étroite relation unit la stabilité à l'abondance d'un élément, on doit donc conclure que les éléments pairs sont les plus stables et que cette haute stabilité est due à la structure de leurs noyaux atomiques presque entièrement formés de noyaux d'hélium et d'électrons. En fait, il résulte des essais de désintégration artificielle de Sir E. Rutherford que, parmi les éléments étudiés, ceux de poids atomique multiple de 4 résistent à toute désintégration et que les seuls éléments effecti-

(1) Dans ses chocs avec des atomes d'hydrogène, la particule α se comporte, ainsi que MM. Chadwick et Bieler viennent de l'établir, comme un sphéroïde élastique aplati dont les axes auraient 8 et 16.10^{-13} cm. (*Phil. Mag.* 1921, t. 42. p. 923).

(2) Harkins et Wilson, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 37, 1915, p. 1367, 1383, t. 38, 1916, p. 169; t. 39, 1917, p. 856, etc...; Harkins, *Phil. Mag.*, t. 42, 1921, p. 305. M. Harkins a mis en évidence de simples et curieuses relations arithmétiques, en dehors de celle que nous venons d'envisager, entre les éléments constitutifs fondamentaux des noyaux atomiques (noyaux H et électrons) mais dont l'interprétation nous échappe encore. Ce même auteur a fait, en outre, remarquer que 99,9 0/0 de la matière de la croûte terrestre est constituée par des éléments dont le nombre atomique est compris entre 6 (C) et 28 (Ni), les 64 éléments suivants étant extrêmement ou relativement rares.

vement désintégrés avec émission de particules « H » (B, N, F, Na, Al, P) possèdent un nombre atomique impair.

b) La région externe de l'atome.

Voies d'accès. — Nous venons d'obtenir de toute une série de phénomènes très divers des informations très concordantes et déjà notablement précises et détaillées sur la constitution du noyau des atomes. La région atomique externe, bien que plus accessible, nous est cependant moins bien connue encore. Depuis longtemps, nous savons qu'il existe des électrons dans la région superficielle des atomes, nous en avons déterminé aujourd'hui le *nombre*, et nous pouvons montrer qu'ils se distribuent, autour du noyau, suivant des couches ou anneaux concentriques, mais pour pénétrer plus avant dans la structure de ces enveloppes électroniques, nous devons encore faire appel des hypothèses plus ou moins audacieuses.

C'est Sir J. J. Thomson qui a montré, le premier, que les électrons superficiels des atomes doivent, pour réaliser une configuration d'équilibre stable, se distribuer spontanément sur des couches concentriques, à nombre *maximum* d'électrons limité. Cette distribution conduit immédiatement à la périodicité des propriétés chimiques manifestée par la suite naturelle des éléments (1). Le premier anneau superficiel ne peut contenir que huit électrons au maximum, et la valence chimique représente la tendance de l'élément à compléter à huit son nombre normal d'électrons. Ainsi, s'expliquerait l'affinité du sodium, dont l'anneau contient 1 électron, pour le chlore, dont l'anneau en contient 7. D'une manière plus générale, les éléments tendraient, par leur union mutuelle, à compléter leur anneau superficiel d'électrons de manière à reproduire la configuration électronique de l'élément chimiquement inerte le plus voisin. Les gaz rares, éléments de valence nulle, n'ont, en effet, aucune tendance à gagner ou à perdre des électrons.

Dans les réactions chimiques, ce sont les électrons de l'enveloppe superficielle ou *électrons de valence* qui jouent le rôle le plus important.

Les phénomènes chimiques doivent donc nous renseigner sur la structure de la couche électronique superficielle. Nous venons d'envisager l'un des enseignements qu'ils nous apportent, à savoir que la valence variant suivant une fonction périodique du nombre ato-

(1) Sir J. J. Thomson, *Phil. Mag.*, 1904, t. 7, p. 237; 1914, t. 27, p. 757; 1921, t. 41, p. 510; *id.*, *The Corpuscular Theory of Matter* (Constable, Londres, 1907).

mique, le nombre des électrons de valence doit obéir à la même loi.

Les autres caractères de la série périodique des éléments doivent également être significatifs au point de vue de la structure de la couche électronique superficielle des atomes, et notamment les interruptions de périodicité créées par l'insertion de trois groupes anormaux de dix éléments métalliques (*entre* { } *dans le tableau*) entre les nombres atomiques 22 (Ti) — 33 (As), 40 (Zr) — 51 (Sb), 73 (Ta) — 83 (Bi) ainsi que par celles des 16 métaux des terres rares, de propriétés si voisines, entre le baryum (56) et le tantale (73). Il semble que pour former la suite naturelle des éléments, deux séries chevauchent l'une sur l'autre, dont l'une exclusivement métallique. Dans cette seconde série métallique, l'analogie chimique suit les lignes horizontales du tableau périodique et non les colonnes verticales, comme pour les autres éléments; en outre les éléments du groupe VIII jouent un rôle analogue à ceux du groupe IV de la première série, ce sont des éléments intermédiaires doués, comme le carbone, d'une grande « souplesse chimique » (Ch. Moureu). De l'étude des propriétés physico-chimiques des molécules élémentaires ou composées doivent ressortir également des conclusions relatives à la configuration de la couche superficielle. Mais, nous connaissons, en outre, deux autres voies d'accès à cette région de l'atome; ce sont, d'une part, l'étude si laborieuse des *spectres d'émission*, dont la complexité commence à nous révéler ses lois et, d'autre part, la mesure des *potentiels d'ionisation*, ou énergie cinétique qu'il faut communiquer à un électron libre pour lui permettre d'ioniser un atome, c'est-à-dire d'en détacher un de ses électrons liés superficiels. Quant aux couches électroniques sous-jacentes, nous déterminerons leur structure par l'étude minutieuse des rayons X, qui les mettent directement en jeu, soit en examinant la structure des spectres d'émission et d'absorption des rayons X, soit en approfondissant les phénomènes résultant de l'action de ces rayons sur la matière (effets photo-électriques, réflexion sur les cristaux).

Nous allons passer rapidement en revue ces phénomènes en utilisant, suivant le cas, l'un des deux modèles atomiques qui se partagent actuellement la faveur des savants : le modèle de M. Bohr et celui de MM. Lewis-Langmuir; mais auparavant, il convient d'énoncer la loi qui régit les échanges d'énergie entre l'électron et le champ électromagnétique et que l'expérience vient d'établir solidement sur les faits au cours de ces toutes dernières années.

Electrons et énergie rayonnante. — L'énergie rayonnante se présente à nous sous des qualités multiples : oscillations hertziennes, rayons calorifiques infra-rouges, lumière visible, radiations ultra-violettes, rayons X et rayons γ. Mais nous savons que ces aspects divers revêtent la même entité physique : l'*onde électromagnétique*, qui se propage avec la vitesse de 300.000 km. par seconde (dans le vide) et dont le double champ électrique et magnétique varie *périodiquement* avec le temps. La durée de la période ou la *fréquence* (nombre de périodes par seconde) constitue l'unique différence entre les qualités de l'énergie rayonnante indiquées plus haut (1).

La source de toute énergie rayonnante est l'électron. Nous en avons la preuve directe aux deux extrémités de l'échelle des fréquences. Les rayons X, de hautes fréquences, sont, en effet, produits par l'arrêt brusque des électrons *libres* des rayons cathodiques (ou des thermo-électrons dans l'actuelle ampoule de Coolidge) sur l'anticathode. Quant aux courants alternatifs et aux ondes de T. S. F., on sait qu'ils sont engendrés par la variation périodique plus ou moins rapide (variation réalisée par des dispositifs mécaniques ou électromagnétiques) de courants électriques, c'est-à-dire de flux d'électrons animés de mouvements d'*ensemble*. L'unité de nature de l'énergie rayonnante nous conduit à conclure qu'elle résulte toujours, quelle que soit sa qualité, d'une transfor-

(1) Nous sommes presque arrivés, aujourd'hui, à parcourir dans toute son étendue l'échelle des fréquences de l'énergie rayonnante qui nous est accessible. Il ne reste plus qu'à raccorder aux plus courtes oscillations hertziennes les plus longs rayons infra-rouges (rayons restants de Rubens). Du côté des hautes fréquences, l'intervalle a été comblé récemment entre les rayons ultra-violets de Schumann et les rayons X, grâce aux très difficiles mais fort beaux travaux de MM. Lyman, Millikan et Holweck. Voici quelques repères sur cette immense échelle de fréquences qui s'étend de 40 (courant alternatif) à 4.10^{19} (rayons γ) :

Radiation	Fréquence.	Longueur d'onde (en cm.).
Courant alternatif	40	$7,5.10^{6}$
Oscillations hertziennes..	$1,5.10^{4}$ à $7,5.10^{10}$	2.10^{6} à 4.10^{-1}
Inconnue.....	$7,5.10^{10}$ à 10^{13}	4.10^{-1} à 3.10^{-2}
Spectre infra-rouge.....	10^{13} à 4.10^{14}	3.10^{-2} à $7,7.10^{-3}$
Spectre visible.....	4.10^{14} à $0,8.10^{16}$	$7,7.10^{-3}$ à $3,6.10^{-5}$
Spectre ultra-violet.....	$0,8.10^{16}$ à $1,5.10^{16}$	$3,6.10^{-5}$ à 2.10^{-6}
Rayons X	$7,5.10^{15}$ à 2.10^{19}	4.10^{-6} à $1,7.10^{-9}$
Rayons γ.....	2.10^{19} à 4.10^{19}	$1,4.10^{-9}$ à 7.10^{-10}

Au delà des rayons γ, on découvrira peut-être, un jour, ces *rayons ultra X*, (fréquence de l'ordre de $2,5.10^{21}$, longueur d'onde : $1,2.10^{-11}$ cm.) que M. Perrin suppose émis, dans sa théorie de la genèse des atomes, au cours de la synthèse des noyaux atomiques lourds (*Ann. de Phys.*, 1919, t. 11, p. 5).

mation de l'énergie d'électrons. Nous admettrons donc que l'énergie électromagnétique rayonnée par la matière et empruntée à des sources diverses provient finalement de l'*énergie des électrons liés* présents dans ses atomes. Observons ici que l'énergie des électrons en mouvement est intégralement sous forme *cinétique* pour les électrons *libres* et, en partie, sous forme *potentielle* pour les électrons *liés* présents dans les atomes (1).

Mais la relation entre les électrons et l'émission de l'énergie rayonnante est *réversible*. Lorsque l'énergie rayonnante est absorbée par la matière, elle y augmente l'énergie de ses électrons et lorsque celle-ci devient suffisante, ils peuvent rompre leurs liens et s'échapper des atomes, c'est là le phénomène *photo-électrique*, que nous avons déjà rencontré (n° 2, *c*) et que nous savons aujourd'hui produire sur une échelle très étendue de fréquences.

Une loi très simple et très générale régit ces échanges d'énergie entre les électrons et le rayonnement, elle peut s'énoncer ainsi : *la fréquence de la radiation* (ν) *est proportionnelle à l'énergie* W *de l'électron*; soit :

$$W = h\nu$$

où h, est la constante universelle de Planck ($h = 6{,}55.10^{-27}$ C. G. S.).

Si un électron libre e est animé d'une vitesse v, qu'il a acquise, par exemple, en tombant d'une différence de potentiel V, il pourra

(1) Nous avons vu que l'énergie dite *cinétique* d'un électron en mouvement est, en réalité, l'énergie *magnétique* de son sillage; elle réside en totalité dans un étroit volume de l'espace qui l'environne (voir n° 2, *c*). Lorsque l'électron est ramené au repos par choc avec un atome qui l'absorbe, son énergie, ou se dissipe, ou se transmet à un ou plusieurs des électrons liés en mouvement dans l'atome absorbant dont elle augmente l'énergie potentielle *électrostatique*. Ces électrons sont déplacés vers de nouvelles positions d'équilibre, et, dans leur retour aux positions initiales, ils libèrent l'excès d'énergie qu'ils ont reçu. L'énergie libérée dans l'espace s'y propage sous forme d'une onde électromagnétique *périodique* (énergie rayonnante), qui transporte à la fois, et avec la vitesse de la lumière, des quantités égales d'énergie *électrique* et d'énergie *magnétique*.

Le mécanisme intime des échanges d'énergie que nous venons d'envisager nous échappe encore. Cependant, la transformation de l'énergie cinétique d'un électron libre en énergie rayonnante paraît exiger l'intermédiaire des électrons liés de la matière, c'est-à-dire, finalement, le concours des charges positives des noyaux atomiques. C'est pourquoi dans le tube de Plücker, par exemple, la masse des centres lumineux est, ainsi que MM. Fabry et Buisson l'ont établi, non celle de l'électron, mais celle de l'atome (Voir à ce sujet la belle conférence de M. Fabry dans : *Les progrès de la Physique moléculaire*, *loc. cit.*).

engendrer une radiation électromagnétique de fréquence ν telle que :

$$W = Ve = \frac{1}{2} mv^2 = h\nu$$

On retrouve dans cette formule la constante h, introduite par M. Planck dans l'expression de la répartition de l'énergie rayonnante dans le spectre du corps noir (1re partie, n° 5) et qui signifie que l'énergie rayonnante ne peut varier que par sauts brusques, par *quanta* égaux à $h\nu$. Nous voyons ici une origine claire de ce quantum, c'est l'énergie cinétique d'un électron individuel. Aussi devons-nous penser que la grandeur h exprime une propriété des électrons, entités finies et discontinues, et non une discontinuité de l'énergie rayonnante elle-même. *Pour exciter une radiation* ν *l'énergie de l'électron* W *doit être au moins égale au quantum de cette radiation* $h\nu$. Cette loi, dite *loi photo-électrique d'Einstein* ou *relation des quanta*, fut découverte par M. Einstein, en 1905, d'une manière toute théorique (1); mais les récentes recherches expérimentales sur l'effet photo-électrique et sur l'émission des rayons X l'ont pleinement confirmée.

En mesurant l'énergie cinétique maxima acquise par les électrons émis par une surface métallique (en déterminant la différence de potentiel V qui s'oppose à leur sortie du métal : $Ve = 1/2\ mv^2$) placée dans le vide le plus parfait et éclairée par diverses radiations ultra-violettes monochromatiques, MM. Richardson et Compton ont prouvé que l'énergie communiquée aux électrons est proportionnelle à la *fréquence* de la lumière incidente et entièrement indépendante de son *intensité* (c'est le nombre des électrons émis qui varie avec l'intensité). Pour les métaux examinés : Na, Al, Mg, Zn, Sn, Pb, le facteur de proportionnalité est le même et égal à la constante h de Planck, comme l'exige la loi d'Einstein (2). Plus récemment, M. Millikan a obtenu le même résultat, pour un intervalle plus étendu de fréquences, en opérant sur des surfaces de métaux alcalins (Na, K, Li), dont la sensibilité photo-électrique est notable dès le commencement du spectre visible (3).

La vitesse de projection des électrons libérés par la lumière visible ou le début de l'ultra-violet peut atteindre 1000 km. par seconde; pour l'annuler, il suffit de créer une différence de poten-

(1) A. Einstein, *Ann. d. Phys.*, t. **17**, 1905, p. 132; t. **20**, 1906, p. 199.
(2) O. W. Richardson et K. T. Compton, *Phil. Mag.*, t. **24**, 1912, p. 575.
(3) R. A. Millikan, *Phys. Rev.*, t. **7**, 1916, p. 362.

tiel antagoniste de quelques volts. Dans le domaine des hautes fréquences (rayons X et γ), l'énergie communiquée aux électrons photoélectriques sera 10.000 fois plus grande, et on la mesurera à l'aide de la déviation qu'imprime au faisceau électronique un champ magnétique connu. Les déterminations effectuées par divers auteurs et notamment les mesures très précises que M. de Broglie vient réaliser sur les rayons X (Al, Zn, Sr, Mo, Rh, Ag, Sn, Sb, I, Ba, Yt, Cu, Se) (1) et celle de M. Ellis sur les rayons γ (W, Pt, Pb, Ur) (2) confirment pleinement la loi d'Einstein et en élargissent singulièrement la base expérimentale.

L'étude quantitative du phénomène inverse, c'est-à-dire l'émission de lumière aux dépens de l'énergie possédée par des électrons va nous apporter de nouvelles vérifications de cette loi fondamentale de la Nature. Mais, en même temps, comme cette émission d'énergie rayonnante s'effectue par l'intermédiaire des électrons liés des atomes, nous serons également renseignés à leur sujet, c'est-à-dire sur la structure de la région atomique extérieure au noyau central.

C'est dans le domaine des hautes fréquences que la loi d'Einstein se vérifie le plus directement. On sait que les atomes d'une anticathode frappés par un flux d'électrons cathodiques deviennent des sièges d'émission de rayons X. Ceux-ci sont de deux sortes. Après dispersion spectrale, on reconnait, sous les lignes isolées, peu nombreuses et très brillantes qui caractérisent l'élément dont est constituée l'anticathode (spectre caractéristique), un *spectre continu*, qui s'étend jusqu'à une certaine fréquence maxima à laquelle il est *brusquement* coupé. En déterminant, d'une part, cette fréquence supérieure limite et, d'autre part, l'énergie des électrons cathodiques (thermoélectrons d'une ampoule de Coolidge soumis à un potentiel accélérateur très bien déterminé grâce à l'emploi d'une colossale batterie d'accumulateurs de 40.000 volts), MM. Duane et Hunt, de l'Université Harward, ont reconnu que ces deux grandeurs étaient toujours proportionnelles, la valeur de leur rapport se révélant égale à la constante h de Planck (3). Il n'y a pas d'exemple où la transformation d'énergie que régit la constante h soit aussi claire et aussi facile à mesurer; cette expérience constitue d'ailleurs la méthode de mesure la plus pré-

(1) M. de Broglie, *Journ. de Phys. et le Radium*, t. 2, 1921, p. 265.

(2) Ellis, *Proc. Roy. Soc.*, A, t. 99, 1921, p. 261.

(3) Duane et Hunt, *Phys. Rev.*, t. 6. 1915, p. 166; Rutherford, Barnes et Richardson, *Phil. Mag.*, t. 30, 1915, p. 339; Webster, *Phys. Rev.*, t. 7, 1916, p. 599; etc.

cise de la constante de Planck. Ainsi, au fur et à mesure qu'on augmente le potentiel accélérateur des électrons du tube de Coolidge, on voit la limite supérieure du spectre de rayons X produits se déplacer vers les hautes fréquences, en même temps que croit en intensité chacune des fréquences déjà existantes (1).

Lorsque, au contraire, la vitesse des électrons excitateurs diminue, la fréquence des radiations produites s'abaisse (2), puis les électrons des couches internes des atomes ne sont plus atteints et l'action produite se confine à la couche superficielle (électrons de valence). On entre alors dans le domaine des phénomènes d'*ionisation* et de la production des spectres lumineux ordinaires.

Depuis quelques années, de nombreux physiciens s'occupent de la mesure des *potentiels d'ionisation* des divers éléments (gaz et vapeurs). On désigne ainsi la différence de potentiel V d'où un électron *e* doit tomber pour que l'énergie cinétique acquise, $1/2\, mv^2$, lui permette d'ioniser un atome, c'est-à-dire d'en détacher, par choc, un électron superficiel (3). A cette valeur V correspond une singularité de la courbe d'intensité du courant électrique formé par les électrons excitateurs (thermoélectrons) à travers le gaz (ou vapeur) qu'ils bombardent (ampoule de Coolidge à anticathode gazeuse), lorsqu'on augmente le potentiel accélérateur. Pour certains éléments, le néon, par exemple, on observe plusieurs valeurs du potentiel d'ionisation, d'où l'on conclue que l'électron détaché doit occuper plusieurs positions différentes dans l'édifice atomique (trois pour le néon?) (4). Les résultats de ce genre fixent donc une condition que doit satisfaire la configuration électronique supposée pour un atome donné (5).

Au retour à sa position d'équilibre de l'électron expulsé par ionisation doit correspondre une émission d'énergie rayonnante.

(1) La production de ce spectre continu se comprend aisément. Bien que les électrons incidents possèdent sensiblement tous la même énergie, au moment où celle-ci se transforme en ondes électromagnétiques les électrons ont subi des réductions de vitesse variables suivant la profondeur où ils ont pénétré dans l'anticathode. La fréquence maxima provient des électrons arrêtés par les atomes situés à la surface même de l'anticathode.

(2) M. Holweck a pu déceler récemment, au cours de très délicates expériences, les rayons X produits par des électrons tombant de 25 volts ($\nu = 6.10^{15}$) (*C. R.*, t. **172**, 1921, p. 39).

(3) L'ionisation a toujours lieu par *choc* (électrons, ions, particules α); lorsque l'agent ionisant est une onde électromagnétique (rayons ultra-violets X et γ), celle-ci détache d'abord des électrons, par effet photo-électrique, des molécules du gaz et ce sont ces électrons qui créent ensuite des ions par chocs.

(4) F. Horton et A. C. Davies, *Phil. Mag.*, t. **41**, 1921, p. 921.

(5) Pour l'atome d'hélium, une très intéressante comparaison des divers

On observe, en effet, qu'un gaz à très basse pression bombardé par des électrons possédant l'énergie critique d'ionisation est *lumineux*. Pour les vapeurs des métaux alcalins, le spectre émis comprend les lignes de la série dite « principale » (1), la *fréquence de convergence* ν_c de cette série est liée à l'énergie critique d'ionisation $V_i e$ précisément par la loi d'Einstein :

$$V_i e = \frac{1}{2} m v^2 = h \nu_c$$

Si l'énergie des électrons incidents est moindre que $V_i e$, l'ionisation n'aura pas lieu, mais on observe que, pour une ou plusieurs valeurs particulières du potentiel accélérateur, dites *potentiels de résonance*, il y a émission de certaines lignes spectrales, dont les fréquences sont souvent reliées aux énergies critiques de résonance par la loi d'Einstein. Ainsi, pour les métaux alcalins. c'est la fréquence de la première ligne de la série principale qui satisfait à la relation des quanta pour le potentiel de résonance (2). Les métaux alcalino-terreux et d'autres donnent lieu à des relations analogues (3).

Lorsque les électrons sont animés de vitesses encore inférieures, les chocs avec les atomes sont purement *élastiques*, les électrons libres se comportant comme des molécules gazeuses extraordinairement petites et rapides.

modèles proposés vient d'être faite, de ce point de vue, par M. E. Kemble, (*Phil. Mag.*, t. **42**, 1921, p. 123) et par M. F. Horton et Mlle A. C. Davies (*id.*, t. **42**, 1921, p. 746).

(1) La structure et la classification des spectres de lignes ont fait l'objet d'un excellent article de M. F. Croze, paru dans la *Revue Générale des Sciences*, 15 juillet 1916, p. 395.

(2) On a observé l'émission de la raie D du sodium pour un potentiel de résonance de 0,5 volt, il n'est donc pas surprenant de voir apparaître si fréquemment cette raie dans les spectres les plus divers. La *sensibilité spectrale* des éléments qui, dans chaque famille, est d'autant plus grande que le poids atomique est plus élevé, ainsi qu'on l'observe pour les gaz rares et que divers physiciens l'ont remarqué pour d'autres éléments (notamment Nutting, 1904) me semble intimement liée aux potentiels d'ionisation et de résonance. On connaît, à ce sujet, toute l'importance théorique et pratique des belles recherches de M. A. de Gramont sur les raies de haute sensibilité, ou *raies ultimes*, des corps simples.

(3) Les potentiels d'ionisation ont été mesurés, jusqu'ici, pour les éléments suivants : H, Ho, Li, N, O, Ne, Na, Mg, S, Cl, Ar, K, Ca, Mn, Cu, Zn, As, Br, Rb, Sr, Ag, Cd, I, Cs, Ba, Au, Hg, Tl. Un exposé très précis et très documenté des travaux de ce genre effectués jusqu'à fin 1919 a été publié par M. Léon Bloch (*Le Radium*, t. 11, 1919, p. 358) ; les recherches faites en 1920 sont résumées par M. Mac C. Lewis dans les *Annual Reports on the progress of Chemistry for 1920* (*op. cit.*) dont une traduction française (dirigée par M. A. Kling) est sur le point de paraître.

Modèle atomique de Bohr. — Le long chemin que nous avons parcouru jusqu'ici a été frayé uniquement à travers les *faits*. Ceux-ci groupés et comparés nous ont fourni les bases solides sur lesquelles reposent les conclusions que nous avons indiquées au sujet de la structure des atomes. Pour aller plus avant, nous devons nous laisser guider par l'hypothèse. Cependant, la région que peuplent les électrons périphériques des atomes nous est encore si obscure, — étant donné qu'en dépendent presque toutes les propriétés de la matière — que l'imagination a trop de liberté pour s'y ébattre, aussi les idées directrices proposées ne relèvent-elles souvent que de la pure fantaisie. Parmi ces hypothèses, il en est une, cependant, qui fait actuellement ses preuves et dont les déductions présentent avec les faits une si surprenante concordance qualitative et surtout *quantitative*, qu'elle ne peut pas ne pas inclure une grande part de vérité (1).

Considérons un atome d'hydrogène. Nous savons qu'il est constitué, ainsi que Sir E. Rutherford l'a surabondamment établi, par un noyau central positif de masse M et de charge électrique positive E (égale et de signe contraire à la charge de l'électron : $E = +e$) auquel est associé un électron de masse m et de charge électrique négative $-e$. Pour que ce système soit stable, il faut d'abord que l'électron tourne autour du noyau, de manière à équilibrer l'attraction de celui-ci par une réaction centrifuge égale et opposée. La force électrostatique attractive est, d'après la loi de Coulomb, si l'électron est à une distance r du centre du noyau : $\frac{Ee}{r^2}$. L'égalité des forces attractive et centrifuge fournit donc l'équation :

$$\frac{Ee}{r^2} = \frac{mv^2}{r} \tag{1}$$

v désignant la vitesse périphérique. A cette équation correspond.

(1) N. Bohr, *Phil. Mag.*, t. **26**, 1913, p. 1, 476, 857; t. **27**, p. 506; t. **29**, 1915, p. 332; etc... On trouvera un résumé de la théorie de Bohr dans deux articles tout à fait remarquables de M. Léon Bloch (*Revue générale des Sciences*, 30 mars et 15 avril 1918, p. 166 et 198), ainsi que dans l'excellente mise au point de M. Silberstein : *Report on the Quantum theory of spectra* (Hilger, Londres, 1920) ou dans la conférence faite récemment devant la Société de Chimie-Physique par M. Bauer (Hermann, Paris, 1922). Dans son récent ouvrage : *Atombau und Spectrallinien*, 2e édition (Vieweg, Brunswick, 1921), M. Sommerfeld expose avec tous leurs développements les recherches de M. Bohr et des auteurs qui l'ont suivi dans la voie théorique si nouvelle qu'il vient d'ouvrir.

un mouvement conforme aux lois de Képler avec orbite plane, circulaire.

Mais, puisque l'électron, en tournant, est soumis constamment à une accélération centrale, il doit, d'après la théorie électromagnétique, rayonner de l'énergie (en quantité proportionnelle au carré de la charge et au carré de l'accélération, par unité de temps). Il se rapprochera donc continuellement du centre suivant une trajectoire spirale et l'énergie rayonnée formera un spectre *continu*. Or, le spectre de l'hydrogène est nettement discontinu. M. Bohr, jeune physicien de Copenhague, admet donc que la stabilité atomique ne relève pas des principes de la mécanique et de l'électrodynamique classiques et que l'électron tourne sur sa trajectoire *sans rayonner d'énergie* (1re hypothèse). Le même auteur suppose, en outre, que l'orbite de l'électron ne peut être située à une distance quelconque du noyau. Les seules orbites stables sont celles pour lesquelles le produit par 2π de *la quantité de mouvement angulaire de l'électron* (moment de la quantité de mouvement par rapport au centre) *est un multiple entier de la constante h de Planck* (2e hypothèse) (1). Cette seconde hypothèse, qui fixe les valeurs de r et détermine, par suite, toutes les conditions du mouvement (celui-ci ne dépend donc que d'un seul degré de liberté) s'exprime ainsi :

$$2\pi r m v = nh \tag{2}$$

n étant un nombre entier quelconque. Dès lors, la vitesse de l'électron, sa fréquence de rotation, son énergie, etc... sont parfaitement déterminées et ces grandeurs, fonctions du nombre n ne peuvent varier que par sauts brusques (passage d'une orbite stable à une autre).

L'énergie potentielle de l'électron, W_p, a pour mesure le travail (changé de signe) qu'il faudrait effectuer pour transporter l'électron (supposé au repos), depuis la distance r jusqu'à l'infini, soit :

$$W_p = -\int_r^\infty \frac{Ee}{r^2}\,dr = -\frac{Ee}{r}$$

D'après (1), l'énergie cinétique de l'électron W_c est :

$$W_c = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2}\frac{Ee}{r} = -\frac{1}{2} W_p$$

(1) Cette hypothèse fut d'abord faite par M. Nicholson (*Monthly Not. of the Royal Astron. Soc.*, divers mémoires, 1912 à 1914.

L'énergie totale de l'électron W (changée de signe) est donc :

$$W = -(W_p + W_c) = \frac{Ee}{r} - \frac{1}{2}\frac{Ee}{r} = \frac{1}{2}\frac{Ee}{r} \tag{3}$$

W ne dépend que de r, les orbites stables représentent donc des *niveaux d'énergie* dans l'atome, mais comme r ne peut varier que d'uno manière discontinue, ces niveaux d'énergie occupent des positions parfaitement déterminées et l'électron ne peut passer de l'un à l'autre que par transition brusque. Ce point constitue l'essentiel des hypothèses de M. Bohr et ce qui devrait en subsister si, par exemple, il était établi que les électrons ne décrivent pas dans les atomes les orbites que nous avons supposées.

Si l'on élimine v entre les relations (1) et (2), il vient (1) :

$$r = \frac{h^2 n^2}{4\pi^2 m E e} = A n^2$$

ainsi, *les rayons des orbites stables successives sont proportionnels aux carrés des nombres entiers consécutifs* (2).

A l'orbite r_1, correspond l'entier n_1 et l'énergie totale W_1, à l'orbite plus éloignée r_2, l'entier n_2 et l'énergie W_2 et l'on a :

$$W_1 = \frac{1}{2}\frac{Ee}{r_1} = \frac{2\pi^2 m E^2 e^2}{h^2 n_1^2}; \qquad W_2 = \frac{1}{2}\frac{Ee}{r_2} = \frac{2\pi^2 m E^2 e^2}{h^2 n_2^2}$$

Aussi longtemps que l'atome restera abandonné à lui-même, l'électron circulera sur l'orbite n_1, par exemple, sans rayonner d'énergie, mais si une perturbation le jette momentanément sur l'orbite plus éloignée du centre n_2, il reviendra ensuite spontanément sur l'orbite initiale (3e hypothèse) (3) en rayonnant, suivant la loi photoélectrique d'Einstein, la différence des énergies ΔW,

(1) En exprimant, par exemple, le produit mv^2 dans (1) et (2) :

$$mv^2 = \frac{Ee}{r}; \qquad mv^2 = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m r^2}$$

d'où : $\frac{Ee}{r} = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m r^2}$, et finalement : $r = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m E e}$

(2) Quand on recherche la série des valeurs discontinues que peut prendre chacune des grandeurs qui représentent un *degré de liberté* du système dans la dynamique des quanta, on dit qu'on « quantifie » cette grandeur. On pose ainsi une « équation de restriction » qui choisit, parmi tous les mouvements possibles de la mécanique classique, les seuls mouvements « permis ».

(3) Le retour *spontané* de l'électron de l'orbite n_2 à l'orbite n_1, est interdit par la mécanique classique.

qu'il possède sur ces deux orbites (1); soit (puisque W est l'énergie totale changée de signe) :

$$(3) \quad \Delta W = -(W_2 - W_1) = W_1 - W_2 = \frac{2\pi^2 m E^2 e^2}{h^2}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) = \nu h$$

La fréquence de la radiation émise ν est donc :

$$(4) \quad \nu = \frac{2\pi^2 m E^2 e^2}{h^3}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

On reconnaît immédiatement la forme générale des relations qui définissent les séries de lignes spectrales et qui traduisent ce caractère général que l'intervalle des fréquences de deux lignes consécutives diminue au fur et à mesure que la fréquence augmente, celle-ci tendant vers une limite finie (fréquence de convergence), pour $n_2 = \infty$:

$$(5) \quad \nu = \nu_0 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

où ν_0 est la constante de Rydberg, dont la valeur expérimentale est $\nu_0 = 3{,}29033.10^{15}$ pour l'hydrogène. Il est vraiment merveilleux qu'en remplaçant dans le premier facteur de (4) les symboles par leurs valeurs numériques (pour l'hydrogène) :

$$m = 0{,}9.10^{-27}\,\text{gr.}\,;\ E = e = 4{,}774.10^{-10}\,\text{U.E.S.}\,;\ h = 6{,}545.10^{-27}$$

on obtienne, tout calcul fait : $3{,}294.10^{15}$, c'est-à-dire la constante de Rydberg *au 1/1000 près.*

Bien plus, si dans la formule (4), on donne à n_1 (constante de série) des valeurs convenables et à n_2 toutes les valeurs entières

(1) En passant de l'orbite n_2 à l'orbite n_1 plus voisine du noyau, l'énergie cinétique de l'électron *augmente*, mais l'énergie potentielle électrostatique *diminue* d'une quantité égale au double de l'accroissement de l'énergie cinétique, il faut donc, d'après le principe de la *conservation de l'énergie*, que l'électron dissipe une quantité d'énergie égale à l'accroissement de son énergie cinétique; c'est cet excédent d'énergie qui se trouve rayonné sous forme d'onde électromagnétique monochromatique conformément à la loi d'Einstein. On peut remarquer que si la discontinuité des spectres d'émission et la loi d'Einstein imposent, en réalité, dans l'atome l'existence de ces niveaux d'énergie étagés, il n'en résulte pas nécessairement que la constante h de la relation (2) doive être égale à celle de Planck. Il est vraiment suggestif que ce soit cette même constante universelle que les faits exigent ici : c'est là une nouvelle raison pour regarder h comme liée à l'atome et non à l'énergie.

successives depuis $n_1 + 1$ jusqu'à l'infini, on obtient *exactement* les fréquences des séries spectrales connues de l'hydrogène :

$n_1 = C^{te} = 2$; $n_2 = 3, 4, 5$, etc... Série de Balmer.
$n_1 = C^{te} = 3$; $n_2 = 4, 5$, etc..... Série infra-rouge de Ritz-Paschen
$n_1 = C^{te} = 1$; $n_2 = 2, 3, 4$, et.... Série ultra-violette de Lyman (1)

Il est naturel d'admettre que l'atome *normal* d'hydrogène correspond à la valeur minima de son énergie interne, ce qui a lieu lorsque l'électron circule sur l'orbite stable la plus voisine du noyau. Celle-ci étant déterminée par la valeur $n = 1$, le résultat obtenu en portant cette valeur dans l'expression du rayon doit fournir le rayon de l'atome d'hydrogène normal :

$$r_1 = \frac{h^2}{4\pi^2 me^2} = 0{,}55.10^{-8} \text{ cm.}$$

Cette valeur est entièrement d'accord avec celle qu'on déduit de la théorie cinétique des gaz. Les rayons des orbites successives seront 4, 9, 16, 25, etc., fois plus grands, soit :

$r_2 = 2{,}22.10^{-8}$ cm. $r_4 = 8{,}90.10^{-8}$ cm.
$r_3 = 5{,}00$ " $r_5 = 13{,}90$

Voici alors comment s'explique l'origine des spectres de l'hydrogène (*fig.* 5). Sous l'action d'une cause perturbatrice plus ou moins violente (choc d'électron, par exemple) l'électron d'un atome d'hydrogène, qui circule normalement sur l'orbite 1 (en trait plein sur la fig.) est projeté à une certaine distance de son noyau (ionisation). En revenant à sa position normale, il libère l'énergie acquise sous forme de quanta d'énergie rayonnante. S'il a été projeté sur l'orbite ou niveau d'énergie 3, il reviendra d'abord sur l'orbite 2 en émettant un quantum de radiation correspondant à la ligne Hα (rouge), puis il sautera sur l'orbite 1 en rayonnant un quantum de radiation ultra-violette (1re ligne de la série de Lyman). Pour un autre atome, l'électron déplacé aura atteint l'orbite 4 et dans son retour direct sur l'orbite 2, il rayonnera un quantum de la ligne Hβ (bleue), etc... Le spectre total se composera donc de la somme des lignes dues aux différents atomes radiants (2), chacun d'eux ne produisant à la fois qu'une seule

(1) Cette série, d'abord prédite par M. Bohr, fut découverte ensuite par M. Lyman (*Nature*, t. 93, 1914, p. 241).

(2) Dans un tube de Plücker contenant de l'hydrogène sous une pression de quelques millimètres de mercure, il n'y a guere qu'un atome sur 50.000 environ qui soit « lumineux ».

ligne. Cette théorie rend compte d'un autre caractère du spectre, à savoir : le rapport très rapidement décroissant de l'intensité relative des lignes, au fur et à mesure que la fréquence augmente.

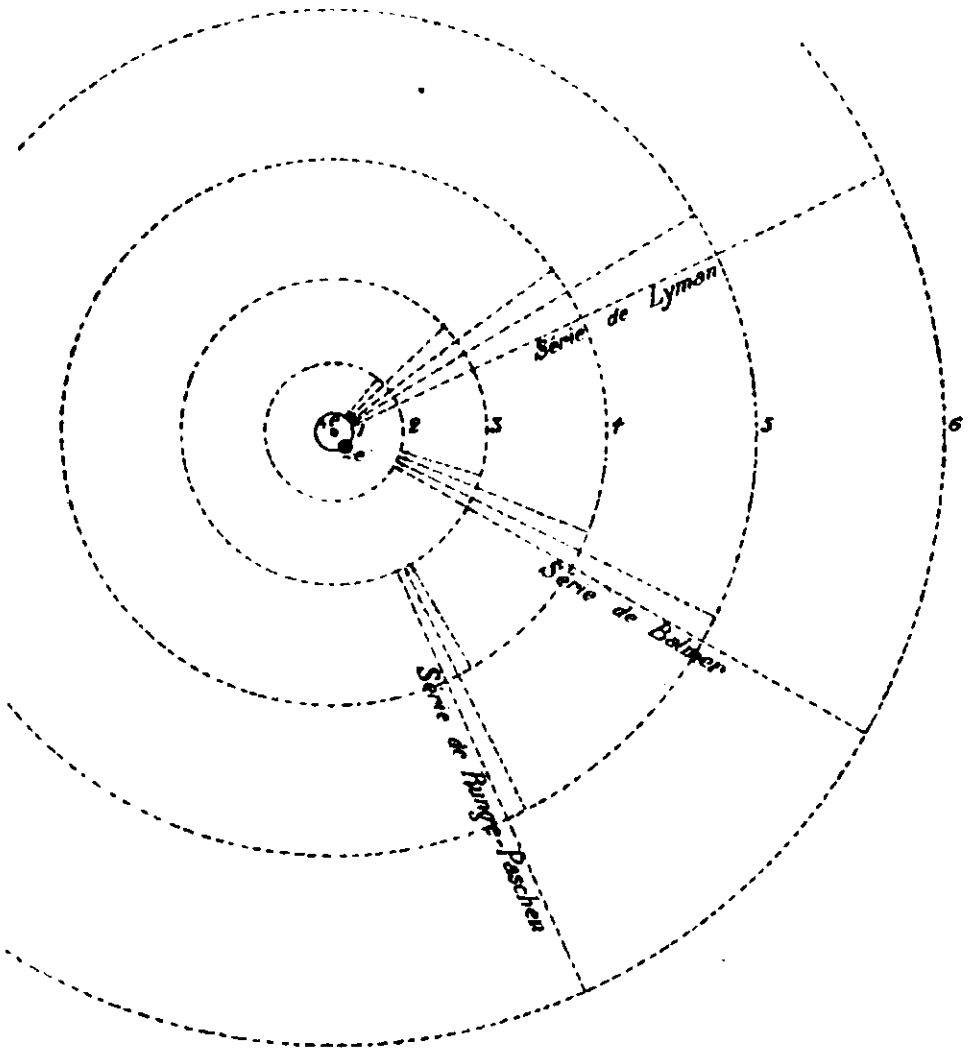


Fig. 5. — *Schéma du mode de production des raies des diverses séries spectrales de l'hydrogène, d'après M. Bohr.*
(*Erratum*, au lieu de : *Runge-Paschen*, lire : *Ritz-Paschen*).

Dans la portion centrale d'un tube spectral de très grande longueur (2 mètres), M. Wood a pu, récemment, observer jusqu'à la 20e ligne (2) de la série de Balmer, or voici quelques rapports d'intensités obtenus :

6e ligne, intensité $= \frac{1}{60}$ Hα

14e — — $= \frac{1}{15000}$ Hα

20e — — $= \frac{1}{900.000}$ Hα

(2) R. W. Wood, *Phil. Mag.*, t. 42, 1921, p. 729.

C'est ce que peut faire prévoir la théorie de Bohr, car le nombre des atomes qui émettent une ligne donnée doivent être d'autant moins nombreux que le quantum correspondant est plus élevé, puisqu'à ce quantum correspond une orbite de plus en plus éloignée c'est-à-dire de moins en moins probable (1).

Enfin, on vérifierait aisément, en calculant le travail à dépenser pour éloigner à l'infini l'électron de l'atome normal d'hydrogène, qu'on obtient précisément la valeur expérimentale du potentiel d'ionisation :

$$W = \frac{e^2}{2r_1} = V_1 e = e \times 13{,}54 \text{ volts}$$

A l'hélium, élément qui suit l'hydrogène, dont le noyau est quatre fois plus lourd et qui contient deux électrons périphériques, situés probablement sur la même orbite, la théorie de Bohr s'applique moins aisément. Cependant, en considérant l'ion hélium He^+ comme analogue au noyau d'hydrogène H^+, on obtient de remarquables succès. Il suffit de remplacer dans l'équation (4) la charge du noyau E par $2e$ pour obtenir :

$$\nu = \frac{2\pi^2 m (2e)^2 e^2}{h^3}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3}\left[\frac{1}{(n_1/2)^2} - \frac{1}{(n_2/2)^2}\right]$$

formule qui représente parfaitement les quatre séries spectrales de l'hélium ($n_1 = 1$, 2, 3 ou 4) (2).

(1) Dans les nébuleuses, la 14e ligne Balmer est seulement 50 fois moins intense que Hα, ce qui s'explique par les conditions de très haute température et de très basse pression des nébuleuses, qui permettent aux atomes d'hydrogène de « s'agrandir » plus facilement. Les atomes qui, dans les nébuleuses, émettent la 33e raie de la série de Balmer sont mille fois plus grands que les atomes d'hydrogène normaux.

(2) Les deux premières séries appartiennent à l'ultra-violet et sont encore inconnues. La série $n_1 = 3$ a été découverte par M. Fowler dans un tube contenant de l'hydrogène et de l'hélium et fut d'abord attribuée à l'hydrogène. La série $n_1 = 4$, d'abord observée par M. Pickering, en 1896, dans le spectre de l'étoile ζ Poupe, fut attribuée également à l'hydrogène tant les lignes sont voisines des lignes de la série de Balmer. Mais, M. Fowler observa également cette série dans un tube d'hélium au laboratoire. D'après la théorie de Bohr, cette série coïncide parfaitement avec la série de Balmer, si on néglige la masse de l'électron devant celles des noyaux d'hélium ou d'hydrogène; mais si l'on en tient compte, on doit remplacer la constante de Rydberg ν_0 par :

$$\nu_1 = \frac{M}{M+m}\nu_0 \qquad (M = \text{masse du noyau atomique, } m = \text{masse de l'électron})$$

Il est alors possible de déduire le rapport de la masse du noyau d'hydrogène

Si, par des excitations énergiques (étincelles fortement condensées), on arrive à déplacer un second des électrons encore attachés à l'ion monovalent, son retour avec sauts brusques sur les orbites successives donnera naissance au spectre des « enhanced lines » (spectre d'étincelle).

Beaucoup d'autres analogies spectrales entre les éléments sont ainsi mises en évidence ou expliquées grâce à cette remarquable théorie.

Mais pour en montrer toute la puissance, il convient de signaler particulièrement les résultats obtenus par M. Sommerfeld dans l'explication de la « structure fine » des raies spectrales, en généralisant la théorie primitive de M. Bohr (1).

M. Sommerfeld suppose que dans l'atome d'hydrogène, par exemple, l'électron peut aussi circuler sur des orbites *elliptiques*. Les lois du mouvement seront, en effet, les mêmes que sur une orbite circulaire, le semi-grand axe se substituant simplement au rayon dans les formules précédentes, sauf qu'à une même valeur du grand axe peuvent être associées diverses valeurs de l'*excentricité* (deux degrés de liberté).

M. Sommerfeld montre que l'excentrité doit être quantifiée, c'est-à-dire ne peut prendre que certaines valeurs discontinues. Ainsi, chaque orbite circulaire de M. Bohr se trouve remplacée par un *groupe* d'orbites elliptiques représentant chacune *le même niveau d'énergie* et une même raie spectrale peut être engendrée de *plusieurs manières différentes*. Mais, sur une orbite elliptique, la vitesse de l'électron n'est plus constante, en conséquence, sa masse varie et, de même, son énergie cinétique. Les différentes orbites, d'excentricités différentes, d'un même groupe correspondent donc à des valeurs *très légèrement différentes* de l'énergie totale. En tenant compte de cette *correction de relativité*, la fréquence de la ligne émise variera légèrement suivant l'excentricité de l'orbite d'arrivée de l'électron. La ligne spectrale correspondant à un groupe d'orbites déterminé sera donc complexe. Or, la comparaison des résultats du calcul avec ceux de l'observation fait ressortir, pour l'hydrogène et pour l'hélium, la concordance la plus inattendue et la plus satisfaisante.

à celle de l'électron : M/m, des valeurs *expérimentales* de la constante de Rydberg pour l'hydrogène et l'hélium. On obtient $M/m = 1836$, nombre très voisin de celui admis (1850).

(1) Sommerfeld, *Ann. der Phys.*, t. 51, 1916, p. 1 et 125 ; *id.*, *Atombau und spectrallinien* (*op. cit.*).

D'une manière analogue, M. Bohr et surtout M. Epstein ont pu rendre compte du « phénomène de Stark », ou décomposition des lignes spectrales sous l'action d'un champ électrique, en supposant que ce dernier déforme les orbites stables, d'où il résulte une variation de l'énergie émise lors du passage d'une orbite à une autre (1). Quant au « phénomène de Zeeman » (décomposition magnétique des lignes spectrales), beaucoup plus difficile à traiter, le champ magnétique ne déformant pas les orbites, MM. Bohr et Kramers ont pu en expliquer récemment les principaux caractères (2).

Pour les spectres des éléments de nombre atomique supérieur au lithium, la théorie de Bohr-Sommerfeld rencontre d'inextricables difficultés, du fait de la complexité croissante des enveloppes électroniques périphériques et de l'influence mutuelle de leurs constituants.

Ainsi, bien que les physiciens soient entrés, a la suite de M. Bohr, dans une voie admirablement féconde, il ne leur est pas encore possible de déchiffrer les cryptogrammes multicolores, vrais radiotélégrammes, dans lesquels la matière nous raconte les détails de structure de la couche électronique superficielle de ses atomes.

Mais, dans le domaine des rayons X, où les spectres sont beaucoup plus simples que dans celui de la lumière visible, nous pouvons espérer comprendre plus facilement les messages atomiques et en tirer quelques conclusions au sujet de la distribution des électrons (électrons périphériques internes) qui les émettent.

Considérons un atome lourd, de nombre atomique $\mathfrak{N}$, il est formé d'un noyau positif de charge $\mathfrak{N}e$ entouré de $\mathfrak{N}$ électrons. Ces derniers sont répartis sur un certain nombre d'orbites particulières ou niveaux d'énergie (occupés ici d'une façon *permanente* et matérialisés, pour ainsi dire, à la différence des niveaux d'énergie considérés dans l'émission des spectres lumineux), désignés par les lettres : K, L, M, etc., en allant du centre vers la périphérie, et tels que l'énergie potentielle qui leur est associée augmente dans le même sens.

Dès lors, si un électron passe brusquement du niveau L au niveau K, il dissipera, conformément au principe de la conserva-

(1) P. S. Epstein, *Ann. der Phys.*, 1916, t. 50, p. 489 et 815.

(2) N. Bohr, *Danisk Acad. Sc.*, 1918, t. 4-1, p. 1; Kramers, *Mem. Acad. Sc., Copenhagen*, 1919, p. 287.

tion de l'énergie, la différence des énergies totales correspondant à ces niveaux, c'est-à-dire qu'il rayonnera, suivant la loi d'Einstein, un quantum de rayons X de fréquence $K\alpha$. En passant du niveau M au niveau K, on aura la ligne $K\beta$, le saut du niveau M au niveau L donnera naissance à la ligne $L\alpha$, etc. (Kossel). L'absorption de ces mêmes radiations $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$, etc., correspondra au phénomène inverse, c'est-à-dire au passage d'un électron du niveau K au niveau L, etc. L'expulsion complète d'un électron du niveau L, par exemple, qui exigera une quantité d'énergie (potentiel d'ionisation d'ordre L) au moins égale à celle de ce niveau, soit W_L, correspondra à l'absorption d'une radiation de fréquence ν_L telle que :

$$h\nu_L = W_L$$

ces fréquences ne sont autres que celles des *discontinuités critiques d'absorption* étudiées par M. M. de Broglie (1).

Si l'on considère les spectres d'émission de différents éléments, Moseley a montré qu'ils sont représentés par la formule :

$$\nu = \nu_1 \left(\frac{1}{t_1^2} - \frac{1}{t_2^2}\right)$$

ou

$$\nu_1 = \nu_0(\mathfrak{N} - b)^2$$

ν_0 étant la *constante de Rydberg* et $\mathfrak{N}$, le nombre atomique. Les fréquences des lignes α des séries K et L, par exemple, correspondent à :

$$K_\alpha \begin{cases} t_1 = 1 \\ t_2 = 2 \\ b = 1 \end{cases} \qquad L_\alpha \begin{cases} t_1 = 2 \\ t_2 = 3 \\ b = 7{,}6 \end{cases}$$

Une autre relation très remarquable, déduite théoriquement par application de la loi d'Einstein au mécanisme indiqué plus haut de la production des rayons X, a été vérifiée par M. Kossel, entre

(1) Au cours des belles recherches qu'il vient d'effectuer sur les *spectres corpusculaires* des éléments (photo-électrons arrachés des couches électroniques internes par les rayons X) et dont nous avons déjà parlé, M. de Broglie a établi qu'à l'énergie cinétique des photoélectrons émis, il faut, ajouter précisément, ce travail d'ionisation $h\nu_K$, $h\nu_L$, etc..., pour retrouver le quantum d'énergie des rayons X excitateurs.

les fréquences des lignes $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$, etc., des divers éléments; elle s'exprime ainsi (1) :

$$K_\beta - K_\alpha = L_\alpha$$
$$K_\gamma - K_\beta = L_\beta - L_\alpha = M_\alpha, \quad \text{etc.}$$

Ces très importantes relations établissent qu'il n'y a, comme on devait s'y attendre, *aucune différence essentielle* entre les lois des séries spectrales en lumière visible et en haute fréquence (2). Au point de vue de la structure atomique, elles permettent de *classer* les diverses lignes spectrales, c'est-à-dire d'identifier les niveaux d'énergie de départ et d'arrivée des électrons qui les émettent, d'où l'on peut prévoir en se guidant, en outre, sur les analogies physico-chimiques, la distribution des électrons périphériques des atomes.

Divers physiciens (MM. Bohr, Sommerfeld, Debye, Végard, etc.) se sont attaqués à cet important problème; mais nous devons à M. Dauvillier et à M. L. de Broglie les recherches les plus récentes et les plus approfondies faites à ce sujet (3). A la suite de l'étude très complète des spectres de rayons X des métaux lourds, et notamment de l'uranium, M. Dauvillier a proposé une classification périodique des éléments basée sur la structure de leurs couches électroniques. Voici la composition des couches électroniques des gaz rares (où les couches sont complètes) (4) et de l'uranium, le dernier élément lourd connu :

Nombre atomique.	Élément.	Nombres d'électrons dans les couches électroniques completes.						
		K	L	M	N	O	P	Q
2	He.....	2	»	»	»	»	»	»
10	Ne.....	2	8	»	»	»	»	»
18	Ar.....	2	8	8	»	»	»	»
36	Kr.....	2	8	18	8	»	»	»
54	X.....	2	8	18	18	8	»	»
86	Nt.....	2	8	18	18	32	8	»
92	U.....	2	8	18	18	32	8	6

(1) Cette relation est équivalente à la loi Rydberg-Schuster, qui s'applique avec une grande généralité aux séries spectrales, ainsi que M. Millikan l'a fait remarquer (*Phys. Rev.*, mai 1917).

(2) Comme les raies visibles, les raies de haute fréquence sont complexes, mais l'écart des composantes, qui croît comme la 4e puissance du nombre atomique (prévision théorique de M. Sommerfeld confirmée par les faits), est ici enorme, de sorte qu'une raie unique présente l'aspect des doublets, triplets, etc... du spectre visible.

(3) A. Dauvillier, *Rev. gén. de l'Electricité*, 1920, t. 8, p. 787; A. Dauvillier et L. de Broglie, *C. R.*, 1921, t. 172, p. 1650; 1921, t. 173, p. 137; A. Dauvillier, *id.*, 1921, t. 173, p. 647; etc.

(4) M. N. Bohr, en s'appuyant sur des considérations théoriques dérivées de

On voit que, pour les gaz rares, la couche électronique superficielle est la couche K pour He, L pour Ne, M pour Ar, etc..., à partir de Ne, elle contient uniformément 8 électrons. Pour les éléments intercalés entre les gaz rares, il s'ajoute régulièrement, quand on passe d'un élément au suivant, un électron dans la couche superficielle (corrélatif de l'accroissement d'une unité de charge positive du noyau central), sauf pour les éléments métalliques anormaux (entre { } dans le tableau périodique, pages 52-53), et les terres rares, qui forment des familles chimiques horizontales et non verticales, et dans lesquels l'électron additionnel doit s'ajouter à la couche située immédiatement au-dessous de la couche superficielle. Dans ces éléments, d'ailleurs, il parait y avoir possibilité d'échange d'électrons entre ces deux couches (valences multiples).

A propos de l'uranium, MM. Dauvillier et de Broglie n'ont pas observé les lignes P et Q et cela est dû sans doute à ce que, normalement, la couche Q n'existe pas dans l'uranium métallique cristallisé (dissocié en ions et électrons) et qu'à la haute température qui règne dans l'anticathode lors de l'émission des rayons X (plusieurs milliers de degrés), les électrons de la couche P sont expulsés par effet thermo-électronique.

Tels sont les principaux des succes actuellement enregistrés de la théorie de Bohr-Sommerfeld. Sur la constitution des atomes et sur les relations entre l'électron et l'énergie, la lumière qu'elle nous apporte est éclatante; mais ce qu'elle gagne en profondeur, elle le perd en étendue, son champ d'action est bien étroit. Une vaste région reste encore hors de sa portée, et cette région n'est rien moins que l'immense domaine de la *chimie*. Si actif entre les mains du physicien, l'atome de Bohr est inerte entre celles du chimiste.

Avec l'atome de Bohr, en effet, personne n'a pu encore construire la plus simple des molécules. D'après M. Bohr, la molécule d'hydrogène devrait être paramagnétique, alors qu'elle est diamagnétique. Pour l'atome d'hélium même, on ne peut admettre que ses électrons périphériques circulent dans le même sens sur la même orbite, car le potentiel d'ionisation devrait être de 28,8 volts, alors qu'en fait, il n'atteint que 25,0 volts (1). Mais, surtout, la

la dynamique des quanta et de la stabilité des couches électroniques possibles dans les atomes, a proposé pour les gaz rares une structure électronique très peu différente de celle indiquée ici (*Nature*, 1921, t. 107, p. 164; t. 108, p. 208).

(1) En supposant que les deux électrons restent sur la même orbite mais y

théorie de Bohr est inapplicable aux réseaux cristallisés et aux édifices moléculaires de la chimie organique. Ces assemblages atomiques semblent exiger que les électrons de valence soient groupés autour de certaines positions d'équilibre définies, vrais centres des forces de liaison des atomes dans les molécules et les cristaux, et non en perpétuel mouvement de révolution autour d'un centre unique.

A propos de la structure cristalline du diamant, par exemple, Sir W. H. Bragg a montré récemment (1) que si les forces émanées de chaque atome de carbone étaient identiques suivant toute direction, les atomes devraient être beaucoup plus rapprochés qu'ils le sont dans le carbone cristallisé. En fait, les rayons X montrent que chaque atome de carbone est situé au centre de gravité de quatre autres atomes de carbone, qui occupent autour de lui les sommets d'un tétraèdre (2). Dans la région superficielle de l'atome de carbone existent donc quatre « sous-centres » de force symétriquement placés autour de lui et qui représentent les quatre valences de l'atome de carbone du chimiste organicien (*atome de carbone tétraédrique*). Il est naturel d'admettre, avec Sir W. H. Bragg, que ces « sous-centres » de force sont des électrons, les *quatre électrons de valence* de l'atome de carbone.

Le modèle atomique de Lewis-Langmuir. — Un modèle atomique qui semble répondre, en grande partie, aux desiderata formulés plus haut et dans lequel les électrons oscillent autour de positions fixes a été proposé par M. Lewis et développé brillamment par M. Langmuir (3).

Bien qu'il repose sur des hypothèses assez arbitraires et des considérations chimiques des plus intéressantes, mais nécessai-

circulent en sens opposés et n'en décrivent chacun qu'une partie (à cause de leur répulsion), suivant une hypothèse déjà émise pour d'autres atomes par M. Laudé, M. Langmuir retrouve la valeur expérimentale pour le potentiel d'ionisation. Dans ce modèle les électrons effectuent, en réalité, des oscillations égales autour de positions d'équilibre symétriques. Le rayon de cet atome d'helium est égal aux 4/5 de celui de l'atome de Bohr (*Science*, 1920, t. 51, p. 605).

(1) Sir W. H. Bragg, *The Twelfth Kelvin Lecture* (une traduction française en paraîtra prochainement dans la *Revue Scientifique*).

(2) W. H. et W. L. Bragg, *Proc. Roy. Soc.* (A), 1915, t. 87, p. 277.

(3) G. N. Lewis, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1916, t. 38, p. 762; I. Langmuir, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 1919, t. 5, p. 252; *J. Am. Chem. Soc.*, 1919, t. 41, p. 868 et 1543; 1920, t. 42, p. 274; *Science*, 1920, t. 51, p 433 et 605; *id.*, 25 mars et 22 juillet 1921; W. Kossel, *Ann. der Phys.*, 1916, t. 49, p. 229; *Zeit. Physik*, 1920, t. 1, p. 395.

rement utilisées d'une manière empirique, nous indiquerons quelques-uns des services qu'il peut rendre.

On ne peut manquer d'être frappé par les propriétés toutes spéciales que, parmi tous les éléments, les gaz rares manifestent. Leur inertie chimique absolue, leurs points d'ébullition très bas, leurs potentiels d'ionisation élevés, etc., indiquent très clairement que leur enveloppe d'électrons superficiels jouit d'une *stabilité* remarquable.

Les deux électrons de l'hélium forment donc un couple très stable. Or, il est vraisemblable que ce couple d'électrons persiste comme première couche, la plus voisine du noyau, dans tous les autres éléments. On voit, en effet : 1° que les éléments suivants : lithium, glucinium, etc..., s'ionisent facilement et, par suite, que le second couple d'électrons du glucinium, par exemple, ne peut être aussi stable que celui de l'hélium; 2° que l'absence d'irrégularités des séries K et L des spectres de rayons X des éléments prouve qu'il ne saurait y avoir de changement brusque dans le nombre des électrons des couches internes quand on passe des éléments légers aux éléments lourds.

Le gaz rare suivant, dans la série périodique, le néon, de nombre atomique $\mathfrak{N} = 10$, contient 10 électrons, soit une première couche de 2 électrons, comme l'hélium, et une seconde couche de 8 électrons de valence. Or, si ces électrons tournaient autour du noyau central, comme le suppose M. Bohr, on ne voit nullement pourquoi des orbites contenant 7, 8 ou 9 électrons présenteraient *les énormes différences de propriétés* que manifestent le fluor, le néon et le sodium.

Mais on peut admettre que les 8 électrons du néon formeront un groupe de très haute stabilité s'ils oscillent ou tournent autour de positions fixes et symétriques par rapport au noyau, c'est-à-dire s'ils sont situés aux *huit sommets d'un cube* (*octet*).

Cette hypothèse permet de se rendre compte non seulement pourquoi l'octet est stable, mais aussi pourquoi les groupes de 7 et 9 électrons le sont beaucoup moins. Et, surtout, elle justifie l'origine de l'*affinité chimique* que nous avons déjà indiquée à savoir : la tendance qu'ont deux éléments, en se combinant, de reproduire la configuration électronique la plus stable compatible avec leur nature, c'est-à-dire celle du gaz rare le plus voisin. On voit enfin pourquoi la *somme des valences* électro-positives et électro-négatives des éléments qui entrent en réaction sera généralement *huit* (règle d'Abegg).

Les éléments qui suivent le néon contiennent, comme celui-ci,

une première couche de 2 électrons, une seconde couche de 8 électrons (octet) et successivement 1 (Na), 2 (Mg), 3 (Al), etc., électrons de valence.

Pour les autres gaz rares, M. Langmuir, en se basant sur une curieuse relation arithmétique observée par Rydberg entre les nombres atomiques de ces éléments (1) :

$$\mathfrak{N} = 2(1^2 + 2^2 + 2^2 + 3^2 + 3^2 + 4^2 + \ldots)$$

admet que la distribution des couches électroniques est la suivante :

Couches électroniques.	Nombre d'électrons.	Nombre total d'électrons.	Élément.
1re enveloppe.....	2	2	He
2e enveloppe 1re couche.....	8	10	Ne
2e — 2e —	8	18	Ar
3e — 1re —	18	36	Kr
3e — 2e —	18	54	X
4e — 1re —	32	86	Nt

Cette hypothèse est l'un des points particulièrement faibles de la théorie de M. Langmuir. Il est peu probable que cette distribution d'électrons, qui alourdit de plus en plus les couches superficielles et surtout la première, celle des électrons de valence, soit conforme à la réalité.

A la fin de la première partie (N° 6), nous avons vu que l'analyse cristalline par les rayons X permet de déterminer la position des atomes dans un réseau cristallin. Le perfectionnement de cette méthode vient de permettre à M. W. L. Bragg d'en obtenir des renseignements au sujet de la distribution des électrons à l'intérieur même de l'atome. A cet effet, M. W. L. Bragg mesure l'intensité, suivant diverses directions, d'un faisceau homogène de rayons X, après diffraction sur les différentes faces d'un cristal de sel gemme. Voici les conclusions de ces très délicates expériences :

1° Le modèle atomique le plus apte à rendre compte des résultats obtenus serait du type Langmuir, les électrons oscillant, suivant une direction radiale, autour de positions moyennes fixes; 2° les nombres des électrons des atomes de Cl et Na dans le cristal de sel gemme sont de 18 (Cl^-) et 10 (Na^+), ce qui établit, d'une

(1) Rydberg, *Phil. Mag.*, 1914, t. 28, p. 144.

manière nouvelle, qu'aux nœuds du réseau cristallin se trouvent des *ions* et non des *molécules* neutres; 3° *la majeure partie des électrons est groupée dans la portion la plus profonde de la sphère occupée par l'atome, c'est-à-dire à proximité du noyau central* (1).

La structure électronique due à M. Bohr et à M. Dauvillier (voir plus haut), et d'ailleurs requise par la constitution des spectres de rayons X, est plus conforme à la dernière conclusion de M. Bragg et à la théorie de la valence, c'est certainement, aujourd'hui, la plus probable (2).

Mais si le modèle atomique de M. Langmuir est encore d'une utilité secondaire au point de vue de la structure de l'atome, son grand intérêt est qu'il permet de construire des molécules et d'expliquer, et surtout de découvrir, de très nombreuses analogies entre les corps composés (minéraux) ainsi que de rendre compte de la structure et de l'énergétique des réseaux cristallins.

Suivant M. Langmuir, il y a deux types de valence, deux modes d'union des atomes par combinaison chimique, donc deux espèces de composés chimiques. Dans une réaction chimique d'addition entre deux atomes, il peut y avoir *cession d'électrons* d'un atome à l'autre en nombre tel que chacun des atomes réalise la configuration stable du gaz rare le plus voisin. L'atome de potassium, par exemple, qui contient 19 électrons, dont 18 sont vraisemblablement groupés suivant la configuration de l'argon, cède son électron supplémentaire à l'atome de chlore, qui ne contient que 17 électrons, en se combinant avec ce dernier. La molécule de chlorure de potassium qui en résulte n'est pas formée de l'union intime de ses atomes, c'est en réalité, une juxtaposition de deux atomes analogues à l'argon; mais, ces atomes possédant, à cause de leurs noyaux positifs différents, l'un une charge positive supplémentaire (K^+) et l'autre une charge négative en excès (Cl^-), la saturation de leurs affinités consiste en une simple attraction électrostatique des deux ions K^+ et Cl^-. Dans ce cas, c'est l'*électrovalence* de l'atome qui est en jeu; celle-ci est *positive* (nombre d'électrons qu'un atome peut céder) ou *négative* (nombre

(1) W. L. Bragg, R. W. James et C. H. Bosanquet, *Phil. Mag.*, 1921, t. 41, p. 309; 1921, t. 42, p. 1; *Nature*, 1921, t. 108, p. 219. MM. Debye et Scherrer ont également montré que les électrons sont concentrés dans les atomes au voisinage immédiat des noyaux, soit sur un rayon égal au 1/10 environ de la constante réticulaire des cristaux (*Phys. Zeit.*, 1918, t. 19, p. 474).

(2) Les schémas électroniques de M. Langmuir et de M. Dauvillier ne sont identiques que pour l'hélium et le néon.

d'électrons qu'un atome peut gagner), mais elle désigne toujours la tendance de tout atome à *compléter* (algébriquement) son enveloppe superficielle d'électrons (1).

La structure cristalline de composés tels que KCl est très simplement expliquée par une théorie de ce genre. Il n'y a pas de molécules individuelles dans le cristal, mais seulement des *ions* (1re partie, N° 6), qui tendent à s'entourer, par attraction électrostatique, du plus grand nombre possible d'ions de signe opposé. Chaque ion se comporte comme une sphère de rayon déterminé (1re partie, n° 7) et la symétrie du réseau cristallin est la plus haute compatible avec l'assemblage par contact de ces sphères ioniques. Dans KCl, par exemple, chaque ion K ou Cl est entouré de six ions de signe opposé et il en résulte un cristal à symétrie cubique.

Lorsque les atomes qui se combinent échangent plus d'un électron, la force électrique qui les unit est plus grande et il en résulte une variation dans le même sens de nombreuses propriétés. Ainsi, pour que NaF et MgO réalisent des configurations électroniques identiques (celle de l'atome Ne), la forme cristalline doit être la même, ce que l'expérience a confirmé, mais la stabilité de MgO, qui résulte de l'union d'ions doublement chargés, est beaucoup plus grande que celle de NaF (stabilité chimique plus grande, dureté supérieure, point de fusion plus élevé, solubilité et conductibilité électrique plus faibles, etc.).

Il n'est pas nécessaire que les électrons soient effectivement transférés d'un atome à l'autre dans la combinaison; MM. J. J. Thomson, Stark, Bohr, G. N. Lewis, etc., ont suggéré que des *couples d'électrons communs* à deux atomes adjacents peuvent fonctionner comme liaison chimique. M. Langmuir adopte cette manière de voir et l'associe à la tendance des atomes à former, en se combinant, des couches électroniques stables et particulièrement des octets. Il peut alors expliquer la combinaison de *deux éléments électronégatifs* et la formation des molécules simples : H^2, O^2, Cl^2, etc., etc. Lorsque deux atomes sont unis par un ou plusieurs groupes de deux électrons partagés et mis en commun, la valence qui intervient dans ce cas est la *covalence*. Ici, la force qui unit

(1) Les atomes électropositifs (métalliques) tendent donc à former facilement des ions positifs et les atomes électronégatifs (halogènes, oxygène) à former des ions négatifs. On sait, en effet, par exemple, que les atomes de chlore sont de véritables « pièges à électrons » (L. Bloch), tandis que les atomes de potassium émettent très facilement des électrons par effet photoélectrique. Le potentiel d'ionisation des métaux est généralement très faible.

les atomes n'est plus l'attraction électrostatique de charges opposées; les groupements atomiques formés par échange de covalences ne contiennent pas d'*ions* (ils ne sont pas ionisables) et ils représentent une union beaucoup plus intime (1) que celle qui règne dans les composés ionisables. A eux seuls, d'après M. Langmuir, conviennent les formules de structure employées en chimie organique.

Pour les non-électrolytes, en général, à chaque liaison simple entre deux atomes correspond un groupe de deux électrons communs à ces atomes. Ainsi, lorsqu'un atome de carbone (couche superficielle : 4 électrons) s'empare de quatre autres électrons pour compléter un octet, ces huit électrons ne se placent pas aux sommets d'un cube, mais ils forment quatre couples aux sommets d'un tétraèdre. Dans le diamant, par exemple, chaque atome de carbone partage ses électrons avec quatre autres atomes de carbone; dans le méthane, CH^4, chaque atome de C partage ses électrons avec 4 atomes H, etc.

Si N est le nombre total d'électrons de valence dont on dispose, n le nombre d'atomes, et par suite, d'octets à former, le nombre de couples d'électrons communs p est donné par la formule :

$$N = 8n - 2p$$

Pour les composés organiques, M. Langmuir affirme que sa théorie est équivalente à la théorie de la valence ordinaire; en particulier, la formule précédente représente complètement les lois de la valence pour les hydrocarbures (chaînes linéaires et cycliques), on en déduit tous les termes possibles et leur structure. On vérifiera facilement que, pour l'anhydride carbonique, $p = 4$, la molécule sera donc constituée par une chaîne de 3 octets ayant une face commune :

$$O = C = O$$

On verra également que la configuration du protoxyde d'azote N^2O doit être identique à celle de CO^2. Ces deux molécules, qui contiennent le même nombre d'atomes et présentent la *même configuration électronique générale*, sont appelées par M. Langmuir molécules *isostères*. Elles doivent donc présenter une grande

(1) Un groupe de deux électrons très proches d'un noyau positif est analogue à la première couche électronique de l'hélium, donc très stable (He, H^-, H^+, Li^+, etc.).

ressemblance, c'est, en effet, ce que l'on constate en comparant les propriétés physiques des deux gaz N^2O et CO^2 :

	N^2O.	CO^2.
Pression critique (en atm.)	75	77
Température critique	35,4	31,9
Viscosité à 20° $\times 10^6$	148	148
Conductibilité calorifique à 100°	0,0506	0,0506
Densité liquide à + 10°	0,856	0,858
Indice de réfraction du liquide à + 16°	1,193	1,190
Solubilité dans l'eau à 0°	1,305	1,780
Solubilité dans l'alcool à 15°	3,35	3,13
Susceptibilités magnétiques moléculaires $\times 10^6$ (1).	18,8	18,6

Les composés isostères cristallisés sont isomorphes (MgO, NaF, etc.), et cette règle a permis à M. Langmuir d'expliquer et de prévoir un nombre considérable de cas d'isomorphisme (2).

La comparaison des données relatives à la viscosité de nombreux gaz simples ou composés, a permis de vérifier les conclusions de M. Langmuir relativement aux molécules qui doivent avoir même forme et mêmes dimensions (même surface de choc) (3). Ainsi, les molécules : Cl^2, Br^2, I^2 correspondent à deux atomes d'Ar, Kr ou Xe ; CO^2 est identique à N^2O ; CN à N^2, Kr à CH^4, etc. En outre, pour N^2 et CN, les diamètres moléculaires déduits des mesures de viscosité et égaux à $2,3.10^{-8}$ cm., sont très voisins de celui de l'atome de brome (d'après les données cristallographiques). L'étude par les rayons X des cristaux isomorphes de KBr et KCN vient de confirmer ce fait, les diamètres obtenus sont Br : $2,38.10^{-8}$ cm., CN : $2,39.10^{-8}$ cm. (4).

Relativement aux cristaux, des données d'un tout autre ordre semblent également exiger des atomes à électrons relativement fixes, elles concernent l' « énergétique du réseau cristallin » basée

(1) Oxley, *Nature*, 1921, t. **108**, p. 652.

(2) Appliquée à la molécule d'azote libre, la formule précédente donne $p = 3$ d'où la représentation de la molécule d'azote :

$$N \equiv N$$

C'est le type de formule de l'acétylène, corps très endothermique et chimiquement très actif, alors que l'azote est très stable et plutôt inerte. M. Langmuir suppose donc cette constitution impossible et, pensant que la structure électronique de la molécule doit être celle de l'atome d'argon, il admet qu'elle contient, au centre d'un seul octet d'électrons, les deux noyaux atomiques d'azote partageant trois couples d'électrons communs.

(3) A. O. Rankine, *Proc. Roy. Soc.* (A), 1921, t. **98**, p. 360-369 ; 1921, t. **99**, p. 331 ; *Phil. Mag.*, 1921, t. **42**, p. 601.

(4) P. A. Cooper, *Nature*, 1921, t. **107**, p. 745.

sur la nature électrostatique des forces d'attraction et de répulsion exercées entre les ions du réseau. En supposant que l'attraction suit la loi de Coulomb et que la répulsion varie en raison inverse de la dixième puissance de la distance, M. Born a pu calculer la compressibilité et la constante réticulaire de cristaux à symétrie cubique, ceux-ci supposés formés d'atomes du type Langmuir (des atomes de Bohr conduisent à des valeurs doubles de celles observées). En utilisant ces lois de force, M. Born calcule ensuite l'énergie requise pour dissocier complètement en ions libres une molécule-gramme de cristal et les résultats obtenus pour un grand nombre de sels s'accordent avec ceux qui dérivent des chaleurs de dissolution (solutions très diluées) (1). De nombreuses autres applications de ce genre ont été faites, mais nous bornerons aux quelques mots qui précèdent sur ces difficiles mais intéressants problèmes (2).

Le modèle atomique de M. Langmuir et sa théorie de la valence rendent compte de faits trop nombreux pour qu'ils ne correspondent pas à une représentation au moins partielle de la structure exacte et du mode d'action chimique des atomes. D'autre part, le modèle atomique de M. Bohr semble correspondre largement aussi à la réalité. Il convient donc de chercher à concilier ces deux images, en s'efforçant de déterminer ce qu'elles contiennent d'exact ou d'en éliminer ce qu'elles renferment d'erroné, pour réunir ensuite leurs résidus de vérité, tout en faisant probablement intervenir des lois de force que nous ignorons encore. Le modèle actuel de M. Bohr ne peut nous faire connaître la structure de la couche électronique superficielle des atomes au delà de l'hélium ou du lithium. D'autre part, l'atome de M. Langmuir ne peut exister sans l'intervention d'une force agissant sur les électrons pour équilibrer l'attraction du noyau central. Pour remplacer la force d'inertie (force centrifuge) de l'atome de M. Bohr, M. Langmuir a eu recours récemment à une force répulsive qui lui permet de retrouver quelques-uns des résultats de M. Bohr, mais dont l'origine est purement arbitraire (3). Quoi qu'il en soit, on ne saurait douter que le conflit actuel se résoudra et qu'une lumière

(1) M. Born et A. Landé, *Ber. Deut. phys. Ges.*, 1918, t. **20**, p. 202; 1919, t. **21**, p. 13; K. Fajans, *id.*, 1919, t. **21**, p. 542; etc...

(2) On peut consulter sur ces questions le Rapport de M. Mac C. Lewis (*Ann. Reports for* 1920, *op. cit.*) ou la belle Conférence qu'a faite M. Langevin devant la Société de Chimie-Physique en juin 1921.

(3) Dans le modèle atomique de sir J. J. Thomson, les électrons sont également fixes, et leur équilibre résulte simplement de leur répulsion mutuelle et de l'attraction du noyau positif central.

nouvelle, tôt ou tard, inondera ces régions encore si obscures de la matière (1).

5. *Conclusion.* — Pour nous résumer, en serrant de près les faits les plus solidement établis, nous pouvons retenir que l'atome est composé de *deux régions* : 1° une région externe ou n'existent que des *électrons* en mouvement; 2° une région interne, ou *noyau atomique*, composée de noyaux d'hélium, de noyaux d'hydrogène et d'électrons. La charge électrique résultante du noyau est toujours positive et c'est sa valeur, ou nombre atomique, qui détermine toutes les propriétés physiques et chimiques de l'élément. La composition globale du noyau fixe le poids atomique et le mode de groupement de ses constituants règle sa stabilité. Les propriétés physiques et chimiques ordinaires dépendent immédiatement de la composition de la couche superficielle d'électrons, les propriétés radioactives et les transmutations chimiques ont leur siège dans le noyau même.

Au point de vue des dimensions, si nous agrandissons l'atome 10^{13} fois, c'est-à-dire si nous représentons un centimètre par les 2/3 de la distance de la terre au soleil, le noyau de l'atome d'hydrogène aura un rayon d'un demi-centième de millimètre et les noyaux des autres atomes des rayons probablement compris entre 5 et 30 centimètres; autour de ces noyaux, les électrons périphériques (92, au maximum, dans U) ayant chacun un rayon de 1 centimètre, seront distribués dans une sphère d'1 km. de rayon et leur enveloppe la plus voisine du noyau en sera située à 10 mètres (2).

Cette image nous montre combien la matière est, en réalité, *vide* et lacunaire; mais aussi combien doivent être puissantes les actions électromagnétiques de ces éléments si ténus pour donner à l'atome sa texture rigide et les traits innombrables de sa physionomie physique et chimique. Mais que sont, à leur tour, ces éléments prodigieusement petits, ces atomes d'électricité positive et négative? Pourquoi ces unités symétriques ont-elles des dimensions et des rôles si différents? Le noyau d'hydrogène n'est-il pas lui-même « tout un monde » si quelques physiciens songent déjà à lui attribuer une « structure fine (M. Perrin)...

(1) Des essais de représentation des propriétés de l'atome, que nous ne pouvons même effleurer ici, sont entrepris par divers physiciens, qui utilisent un électron de forme annulaire (« magnéton » de M. Parson, qu'il ne faut pas confondre avec le « magnéton » ou unité élémentaire de moment magnétique des atomes, de M. P. Weiss). Dans ce cas, des forces magnétiques interviendraient à côté des forces électrostatiques seules envisagées jusqu'ici.

(2) C. G. Darwin, *Nature*, 1920, t. 106, p. 51, 81 et 116.

Le champ d'étude de la matière est donc encore, comme il sera toujours, largement ouvert devant nous ; et il suffit à ceux qui doivent concourir au progrès de la science, soit par leur tâche quotidienne, soit par des subventions matérielles impérieusement nécessaires, de jeter un regard en arrière pour continuer leur effort avec plus de générosité et plus d'ardeur.

Le siècle qui s'est ouvert sur les géniales conceptions de Lavoisier et de Dalton et qui s'est clos par les immortelles découvertes de H. Becquerel, P. et Mme Curie et sir E. Rutherford, a vu s'édifier l'un des chapitres les plus merveilleux de la science de la matière : la démonstration expérimentale de sa *discontinuité* et de son *unité*. La matière se divise en *éléments* et se brise en *molécules*. Les molécules sont formées d'*atomes* et les atomes eux-mêmes se fragmentent en particules d'électricité : *électrons* et *noyaux d'hydrogène*. De notre échelle de dimensions, il nous faut descendre jusqu'au millième de milliardième ou au millionième de milliardième de millimètre pour nous heurter à l'irréductible. Mais, de la poussière infinitésimale des deux particules élémentaires, une grandiose et harmonieuse *unité* surgit. C'est en s'agrégeant en nombres croissants et en proportions variées, que ces deux substances primordiales reproduisent progressivement les atomes, les molécules, les corps que nous manipulons, notre planète, notre soleil et tous ces mondes infinis, qui nous présentent la matière sous toutes les phases de son incessante et perpétuelle évolution.

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 25 NOVEMBRE 1921.

Présidence de M. G. ANDRÉ, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résidant :

M. Jean DARIC, ingénieur chimiste E. P. C., 12, rue du Helder, à Paris.

Sont nommés membres non résidants :

M. Georges CLAUDE, administrateur de la Société « L'Air liquide », villa Marie-Louise, à Montereau (S.-et-M.) ;

M. Isidore BAY, chimiste au laboratoire de chimie biologique de l'Institut bactériologique de Lyon, 8, avenue Berthelot, à Lyon ;

M. A. TSAKALOTOS, docteur ès sciences et en médecine, 10ᵉ, Plateia Eleutherices, à Athènes ;

M. HASCOET, directeur technique de la Compagnie générale du Rhodoïd, à Roussillon (Isère) ;

M. RAULIN, chimiste à la Compagnie générale du Rhodoïd, à Roussillon (Isère) ;

M. Pierre COISSET, ingénieur chimiste, à Jussey (Haute-Saône) ;

M. Marcel DUCRET, ingénieur chimiste, 14, Grande-Rue, à Besançon ;

M. Jean Bailly, ingénieur chimiste, à Vigneulles-les-Hattonchatel (Meuse);

M. Paul Lefebvre, chimiste à l'usine Victor-Lefebvre, à Condé-sur-Noireau (Calvados).

Est proposé pour être membre résidant :

M. Gaston Gaillard, 54, boulevard Pereire, Paris, 17e, présenté par MM. Ch. Moureu et Matignon.

Sont proposés pour être membres non résidants :

M. Moses Bruchstein, directeur de la Pharmacie Norton et Ce, à Jerusalem, présenté par MM. Cofman et Lormand;

M. Robert Le Gryon, chimiste à la Commission des poudres, 14, avenue de Paris, à Versailles, présenté par MM. Sabatier et Kling;

M. Alvin C. Purdy, étudiant de doctorat au laboratoire de chimie générale de l'Institut chimique de Lyon;

M. Marcel Dubien, ingénieur chimiste, laboratoire de chimie générale de l'Institut chimique de Lyon;

M. René Escourron, ingénieur chimiste, laboratoire de chimie générale de l'Institut chimique de Lyon;

présentés par MM. V. Grignard et R. Locquin.

M. le Dr J. Dubsky, professeur à l'Université tchèque de Brno;

M. le Dr J. Becka, professeur à l'École vétérinaire de Brno;

M. le Dr J. Dedek, adjoint à la Station sucrière de Prague, 13, Trojanova;

M. le Dr A. Hahzik, professeur à l'Université tchèque de Brno, 2 Liliova ulice;

M. le Dr B. Kuzma, professeur à l'École polytechnique tchèque de Brno, 7, Falkensteinerova;

M. V. Matula, préparateur, Prague II, 4, Kinského Albertov;

M. le Dr Pazourek, professeur à l'Académie de commerce de Hradec Králové;

M. G. Sebor, ingénieur chimiste à Prague-Vinohrady, 27, Budecská;

présentés par M. E. Votocek et J. Hanus.

M. L. S. Glichitch, ingénieur chimiste I. C. T., 2, rue du Thouvon, à Grasse (A.-M.), présenté par MM. Cerighelli et Manouvriez.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Manuel d'essais simples et rapides à l'usage des tanneurs et mégissiers, de Léon Eglène (Dunod, éditeur).

Procédé rapide pour doser l'acide phosphorique.

Pour doser rapidement l'acide phosphorique dans ses composés minéraux, et spécialement dans les phosphates naturels, M. Copaux utilise la propriété que possède l'acide phosphomolybdique de former avec l'éther un liquide séparable dont le volume peut servir de mesure à l'acide phosphorique qui l'a produit.

Le mode opératoire consiste à réunir dans une ampoule de 60 cc. de capacité, portant une douille graduée de 80 mm. de long et 6 mm. de diamètre intérieur, la liqueur de phosphate contenant 15 à 30 mgr. de P^2O^5, plus 10 cc. d'acide sulfurique à 20 0/0, de l'éther pur en petit excès et enfin 15 cc. d'une solution de molybdate de sodium à 100 gr. MoO^3 par litre, versée peu à peu en agitant.

L'opération est faite en double, et les deux flacons sont centrifugés pendant quelques instants pour achever la séparation des trois phases liquides : éther, solution acide, liqueur phosphomolybdique éthérée.

Par comparaison avec une solution type de phosphate d'ammoniaque, traitée de la même manière, on a la teneur en P^2O^5.

Ce liquide éthéré, plus dense que l'eau (1,24), dont on retrouve l'analyse dans tous les acides complexes en $24MoO^3$ et en $24TuO^3$, répond à peu près à la formule :

$$P^2O^5.24MoO^3.3H^2O + 96H^2O + 37C^4H^{10}O$$

Il n'est pas sûr que sa composition soit définie, mais elle est du moins assez constante d'un échantillon à l'autre et sa teneur en P^2O^5 est assez petite (1,7 0/0) pour que les analyses comparatives basées sur la mesure de son volume donnent des résultats exacts et surtout très rapides.

A partir du moment où la liqueur à doser est prête, il suffit d'un quart d'heure pour connaître sa teneur en P^2O^5.

Les corps organiques, ceux à fonctions alcooliques en particulier, sont nuisibles à la réaction, qui devient tout à fait nulle en présence des citrates.

Toutefois, en évaporant la prise d'essai avec 1 gr. de nitrate de magnésie, calcinant quelques instants à la moufle et redissolvant le résidu dans l'acide sulfurique, on peut encore appliquer la méthode qui, même sous cette forme un peu plus compliquée, épargne du temps en évitant les filtrations et les lavages.

A propos du dibenzoylméthane vrai de Wislicenus.

MM. Ch. Dufraisse et P. Gérald ont étudié le soi-disant dibenzoylméthane vrai que Wislicenus avait cru obtenir par l'action de la soude alcoolique sur la bromobenzalacétophénone C^6H^5-CO-CBr=CH-C^6H^5. Ils ont fixé la composition et la constitution de cette substance en l'identifiant avec la β-éthoxybenzalacétophénone C^6H^5-CO-CH=C(OC^{2}H^5)-C^6H^5, produit d'addition de l'alcool éthylique sur le benzoylphénylacétylène, suivant la réaction de MM. Moureu et Brachin.

Frappés du fait que le reste -OC^{2}H^5 se trouvait à une place différente de celle de l'atome de brome qu'il était censé remplacer :

$$C^6H^5\text{-CO-CBr=CH-}C^6H^5 \rightarrow C^6H^5\text{-CO-CH=C(OC}^2H^5\text{)-}C^6H^5$$

ils ont cherché une explication rationnelle de ce phénomène et ont réussi à scinder la réaction de Wislicenus en deux phases.

Dans une première phase, l'alcali, jouant le rôle de catalyseur, détermine la fixation d'une molécule d'alcool sur la double liaison, avec formation d'un composé saturé, intermédiaire :

$$C^6H^5\text{-CO-CBr=CH-}C^6H^5 \xrightarrow{+C^2H^5OH} C^6H^5\text{-CO-CHBr-CH(OC}^2H^5\text{)-}C^2H^5$$

Dans la deuxième phase, l'alcali, entrant en réaction, élimine HBr et crée de nouveau une liaison éthylénique :

$$C^6H^5\text{-CO-CHBr-CH(OC}^2H^5\text{)-}C^6H^5 \xrightarrow{-HBr} C^6H^5\text{-CO-CH=C(OC}^2H^5\text{)-}C^6H^5$$

Le composé saturé intermédiaire a été isolé : ses propriétés seront données dans un mémoire détaillé.

Action de l'iode dissous en solutions brunes et violettes sur quelques composés éthyléniques.

M. E. André fait remarquer qu'on donne à tort le nom d'indice d'iode à la méthode d'analyse des matières grasses imaginée par Hübl. C'est le chlorure d'iode qui est le composé actif de la solu-

tion alcoolique d'iode et de bichlorure de mercure et c'est le nom d'indice de chlorure d'iode (exprimé en iode) que devrait porter cette intéressante méthode.

M. E. André a voulu déterminer dans quelle mesure l'iode employé seul était susceptible de réagir sur les composés éthyléniques. Ses essais ont porté sur les huiles d'olive, de sésame, d'œillette et de foie de morue, et sur deux carbures éthyléniques : l'isoheptène et le phénylbutylène.

Il résulte des expériences de l'auteur que c'est sous la forme de solution chloroformique que l'iode possède l'activité chimique la plus grande. La solution brune dans l'acide acétique est moins active, la solution violette dans le tétrachlorure de carbone vient après les deux précédentes ; il est des cas où son aptitude réactionnelle est particulièrement faible.

M. E. André a observé que la solution chloroformique d'iode additionnée d'une petite quantité d'huile change progressivement la couleur et devient brune après quelques heures.

Un mémoire détaillé paraîtra au *Bulletin*.

SÉANCE DU VENDREDI 9 DÉCEMBRE 1921.

Présidence de M. G. ANDRÉ, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résidant :

M. Gaston GAILLARD, 54, boulevard Péreire, Paris, 17e.

Sont nommés membres non résidants :

M. Moses BRUCHSTEIN, directeur de la Pharmacie Norton et Cie, à Jérusalem ;

M. Robert LE GRYON, chimiste à la Commission des poudres, 14, avenue de Paris, à Versailles ;

M. Alvin C. PURDY, étudiant de doctorat au laboratoire de chimie générale de l'Institut chimique de Lyon ;

M. Marcel DUBIEN, ingénieur chimiste, laboratoire de chimie générale de l'Institut chimique de Lyon ;

M. René Escourron, ingénieur chimiste, laboratoire de chimie générale de l'Institut chimique de Lyon ;

M. le Dr J. Dubsky, professeur à l'Université tchèque de Brno ;

M. le Dr J. Becka, professeur à l'École vétérinaire de Brno ;

M. le Dr J. Dedek, adjoint à la Station sucrière de Prague, 13, Trojanova ;

M. le Dr A. Hamzik, professeur à l'Université tchèque de Brno, 2 Liliova ulice ;

M. le Dr B. Kuzma, professeur à l'École polytechnique tchèque de Brno, 7, Falkensteinerova ;

M. V. Matula, préparateur, Prague II, 4, Kinského Albertov ;

M. le Dr Pazourek, professeur à l'Académie de commerce de Hradec Králové ;

M. G. Sebor, ingénieur chimiste à Prague-Vinohrady, 27, Budecská ;

M. L. S. Glichitch, ingénieur chimiste I. C. T., 2, rue du Thouvon, à Grasse (A.-M.).

Sont proposés pour être membres non résidants :

M. Jean Salauze, assistant à l'Institut de chimie, rue Sainte-Catherine, à Toulouse, présenté par MM. Sabatier et Giran ;

M. G. Tilman, 75 Zwolscheweg à Deventer (Hollande), présenté par MM. A. Holleman et G. Bertrand ;

MM. Marcel Hubler, Paul Pécheux, Paul Keese, René Chaux, Robert Freysz, Germain Curschellas, de l'École supérieure de chimie de Mulhouse ;

M. Charles Raymond, 24, rue des Fabriques, à Mulhouse ;

M. André Vorburger, 26, rue de l'Étang, à Thann ;

M. Jacques Martet, 4, rue d'Hennemont, à Saint-Germain-en-Laye ;

présentés par MM. E. Wild et M. Battegay ;

M. Oscar Battaglia, calle Independencia 2854, à Buenos-Ayres, présenté par la Société chimique Argentine ;

M. H. Bourdonneau, chef du Laboratoire d'essais physico-chimiques de la Société des porcelaines Grammont, 9, Chemin de Beaupuy, à Limoges, présenté par MM. Delépine et Delaby ;

M. Lucius-Junius Desha, professor of chemistry, Washington and Lee University, à Lexington (Virginia), présenté par MM. Fourneau et André.

M. Kling présente à la Société le premier volume du Recueil des méthodes actuelles d'expertises employées au Laboratoire muni-

cipal de Paris et documents sur les matières relatives à l'alimentation.

M. Bougault fait hommage à la Société de la Notice qu'il a écrite en collaboration avec M. Hérissey sur la Vie et les Travaux d'Émile Bourquelot.

Recherches sur les gaz liquéfiés.

Dans une intéressante causerie, accompagnée de projections, M. G. Baume expose les résultats obtenus, en grande partie par lui-même, au laboratoire de M. le professeur Ph.-A. Guye, dans l'étude physico-chimique des gaz liquéfiés ; en particulier dans l'analyse thermique des mélanges de gaz par détermination des courbes de solidification et de vaporisation.

Transformation de l'ammoniac en urée.

MM. C. Matignon et M. Fréjacques se sont proposés d'étudier d'une façon approfondie la réaction de transformation du carbamate d'ammoniaque en urée. Leurs études ont porté d'abord sur le carbamate dont ils ont étudié les meilleures conditions de préparation. Ils ont repris et développé l'étude de la dissociation du carbamate ; les pressions de dissociation mesurées ont donné par exemple :

81°	3.18 atm.
93°	5.11

La formule $\log p = -\frac{4821}{T} - 15{,}4 \log T - 53{,}3586$, traduit exactement les états d'équilibre. Elle conduit comme chaleur de formation à la valeur $38^{cal},4$ alors que l'un des auteurs a mesuré autrefois $39^{cal},0$.

La décomposition du carbamate en urée et eau constitue un système divariant assez complexe car, à la réaction principale, se superposent quatre autres réactions secondaires.

Ce système comprend deux phases, une phase liquide et une phase gazeuse; en se plaçant dans les conditions où le volume de la phase vapeur est très petit, on ramène le système à être monovariant. C'est ce système qui a été choisi. Les pressions d'équilibre ont été trouvées les suivantes :

100°	9.03 atm.
122°	20.95
135°	33.14
150°	35.09

La formule $\log p = -\frac{1511}{T} + 5{,}6 \log T - 9.4$ représente assez bien cette pression maxima aux différentes températures.

La proportion d'urée formée à l'équilibre peut être envisagée soit dans le système total formé par les deux phases, soit dans la phase liquide envisagée isolément. Si l'on s'impose d'opérer avec une phase gazeuse aussi petite que possible en volume, les deux systèmes ne se différencient pas sensiblement.

Les rendements en urée ont été trouvés les suivants :

130° : 39 heures	39.2 %
134° : 40 —	39.92
140° : 40 —	41.3
145° : 24 —	43.3
150°	46

La réaction inverse, action d'une molécule d'eau sur l'urée, nous a donné les valeurs suivantes qui concordent avec les précédentes :

130°	39.4
145°	43.1

Le calcul de la constante d'équilibre dans le cas du système isolé formé par la phase liquide, nous a permis de déterminer la chaleur de réaction :

$$CO^2 2NH^3_{liq.} = H^2O_{liq.} + CO(NH^2)^2_{liq.}$$

On a trouvé par le calcul — 6 cal. alors que l'expérience fournit — $7^{cal}{,}7$ comme valeur approchée.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 1. — Monochlorurée.
Préparation de chlorhydrines par action sur les carbures éthyléniques ; par M. André DETŒUF.

(18.11.1921).

L'obtention de dérivés chlorés à l'azote de l'urée a été réalisée pour la première fois par Chattaway (*Trans. Chem. Soc.*, 1909, p. 129 et 464). Chattaway, se basant sur ce que, dans la réaction de l'urée sur les hypochlorites alcalins en présence d'un excès d'alcali, une petite quantité d'azote n'est pas dégagée, remarqua

que si l'on opère à froid avec une solution d'hypochlorite acidifiée par l'acide acétique, c'est-à-dire en réalité avec une solution d'acide hypochloreux, il n'y a aucun dégagement gazeux, de même que si l'on fait passer un courant de chlore dans une solution d'urée refroidie, acidifiée par l'acide acétique. Dans ces deux cas, un dérivé chloré à l'azote s'est produit, car on peut, après départ du chlore ou de l'acide hypochloreux en excès, appliquer la réaction du déplacement de l'iode de l'acide iodhydrique. Ce composé, halogéné à l'azote, est moins soluble dans l'eau que l'urée. On peut l'obtenir cristallisé quand on fait passer rapidement un courant de chlore en excès dans une solution dans 4 parties d'eau d'urée refroidie vers — 10°. C'est un dérivé dichloré.

D'après Chattaway, seul ce dérivé était stable; on ne pouvait aller plus loin dans la substitution, ce qui devait être dû à l'hydrolyse par l'acide chlorhydrique, des composés tri ou tétrasubstitués, dès leur formation. Quant à la monochlorurée, bien que sa formation fut envisagée, on n'avait pu l'isoler. La dichlorurée avait pour propriété essentielle de mettre en liberté l'iode de l'acide iodhydrique en régénérant l'urée, c'est-à-dire de fonctionner comme source d'acide hypochloreux; mais en solution aqueuse et surtout acide, elle se décomposait rapidement par hydrolyse en chlorure d'azote, acide carbonique, azote et chlorure d'ammonium.

Le détail de la réaction de préparation de l'acide cyanurique dont l'étude fut entreprise avec M. Béhal, à l'aide du chlore et de l'urée fondue, nous amena à isoler, des produits de cette réaction, un dérivé monochloré de l'urée à l'azote. Nous pûmes le préparer à l'état de pureté en le faisant cristalliser. On l'obtenait au moyen d'une solution très concentrée provenant de l'action du chlore à froid sur l'urée en présence de très peu d'eau (*C. R. Acad. Sc.*, 1911, t. **153**, p. 681).

Cette monochlorurée déplaçait, comme la dichlorurée de Chattaway, l'iode de l'acide iodhydrique et avait sur elle l'avantage d'être plus stable en solution aqueuse. Il y avait donc là une source d'acide hypochloreux naissant commode, puisqu'elle permettait d'obtenir des solutions à un titre cherché et en tout cas d'une concentration beaucoup plus élevée que les solutions d'acide hypochloreux libre. C'était de plus un réactif très doux, puisqu'il ne dégageait son acide hypochloreux qu'au contact des corps susceptibles d'en subir l'action. Il nous a paru intéressant d'étudier d'abord l'action de ce réactif sur les carbures éthyléniques. On décrira donc dans ce mémoire la préparation de la chlorurée et les résultats obtenus avec divers carbures éthyléniques.

A. — *Obtention de la chlorurée.*

Le procédé d'isolement de la chlorurée consiste dans l'action du chlore, sur l'urée vers 0°, en présence d'une très petite quantité d'eau.

$$Cl^2 + 2CO\left\langle\begin{matrix}NH^2\\NH^2\end{matrix}\right. = CO\left\langle\begin{matrix}NHCl\\NH^2\end{matrix}\right. + CO\left\langle\begin{matrix}NH^2\\NH^2\end{matrix}\right. HCl$$

Il y a liquéfaction de la masse et la monochlorurée est isolée du mélange, par cristallisation, en refroidissant à l'aide de chlorure de méthyle. Le chlore lavé à l'eau barbote dans l'urée additionnée d'eau (24 gr. d'H^2O pour 2 mol. ou 120 gr. d'urée); le flacon contenant l'urée est refroidi extérieurement par de la glace. L'opération est poursuivie jusqu'à augmentatiou de poids d'environ 75 gr. (calculé 71 gr.) pour le flacon contenant l'urée.

Au delà de cette limite, en effet, le rendement diminue par suite d'une réaction plus profonde, qui parait consister dans l'oxydation d'une partie de la chlorurée formée, car il y a à la fois dégagement d'azote et d'acide carbonique. On fait cristalliser la chlorurée par refroidissement prolongé à l'aide du chlorure de méthyle, puis le produit est simplement essoré et exprimé à la presse dans du papier. Dans ces conditions, une petite quantité de chlorhydrate d'urée formé dans la réaction est retenue dans le produit, ce qui le rend acide à la phtaléine; on indiquera plus loin le rôle de cette acidité. Le rendement est d'environ 50 0/0 de la théorie.

La monochlorurée ainsi obtenue relativement sèche est mise immédiatement à dissoudre dans environ 5 fois son poids d'eau froide.

La dissolution lente à se faire est activée par un broyage préalable au mortier avec une petite quantité d'eau. On procède alors au titrage de la solution, titrage portant à la fois sur la teneur en chlorurée et sur la teneur en chlorhydrate d'urée. Le titrage de la chlorurée est fait comme il a été indiqué avec M. Béhal, par la mise en liberté de l'iode de l'iodure de potassium en présence d'acide acétique; dans ces conditions, une molécule de chlorurée déplace deux atomes d'iode titrables directement par l'hyposulfite de soude, d'après la réaction suivante :

$$CO\left\langle\begin{matrix}NHCl\\NH^2\end{matrix}\right. + 2KI + CH^3\text{-}CO^2H = CO\left\langle\begin{matrix}NH^2\\NH^2\end{matrix}\right. + KCl + CH^3\text{-}CO^2K + I^2$$

Le titrage du chlorhydrate d'urée se fait directement à la soude décinormale en présence de phtaléine. Pour des motifs exposés plus loin, on s'arrange alors pour que la teneur en chlorhydrate d'urée soit d'environ le dixième de celle de la monochlorurée. On ajoute à cet effet la quantité suffisante d'une solution connue de chlorhydrate d'urée ou, si celui-ci est déjà en excès, on neutralise cet excès à l'aide d'une solution titrée de soude. Finalement, on opère donc avec une solution de chlorurée au cinquième environ, soit approximativement au dixième eu acide hypochloreux.

Comme dans ce travail, il n'était pas besoin de chlorurée pure et afin d'abréger, dans la mesure du possible, la longueur de l'opération précédente qui exige la cristallisation de la chlorurée à basse température, on s'est efforcé de supprimer cette séparation et d'obtenir de premier jet une solution de chlorurée prête à l'emploi. On a pour cela opéré en présence de marbre qui absorbe dès sa formation l'acide chlorhydrique; en outre, cette manière d'opérer a l'avantage de régénérer la moitié de l'urée à l'état libre et de permettre par suite de pousser la chloruration aussi loin qu'on le désire. Voici avec cette modification, la méthode exacte à laquelle on s'est arrêté. On prend :

Urée	120 gr.
Marbre	60
Eau distillée	60

On place le tout dans un flacon à barbotage, lui-même entouré de glace. On fait passer le chlore produit par une source quelconque, ou même le chlore du commerce livré en bombes, jusqu'à augmentation de poids d'environ 65 gr. Cette augmentation de poids correspond à une absorption de chlore qui tend à devenir difficile même par agitation. L'opération dure environ 4 heures. On étend à ce moment la masse à environ 300 cm³ avec de l'eau et l'on filtre pour séparer le marbre en excès. La liqueur est alors titrée en chlorurée suivant la méthode habituelle. Les proportions ci-dessus donnent généralement une teneur en chlorurée de 200 gr. par litre, soit une solution au 1/5, analogue à celle obtenue par la méthode précédente, à cette différence près qu'elle n'est pas acide à la phtaléine.

Il faut signaler cependant que, si on le désire, on peut, en opérant comme ci-dessus, préparer aisément une solution à 40 0/0 en chlorurée, soit à 30 0/0 en acide hypochloreux.

B. — *Action sur la fonction éthylénique.*
(Obtention de chlorhydrines.)

L'action de la chlorurée sur les liaisons éthyléniques en présence de l'eau résulte normalement des deux équations suivantes :

$$(I) \qquad CO\begin{cases} NHCl \\ NH^2 \end{cases} + HOH = CO\begin{cases} NH^2 \\ NH^2 \end{cases} + ClOH$$

$$(II) \qquad R\text{-}CH{=}CH\text{-}R^1 + Cl\text{-}OH = R\text{-}CHCl\text{-}CHOH\text{-}R^1$$

l'acide hypochloreux formé par hydrolyse dans le premier temps se fixe dès sa formation sur la double liaison, en donnant des chlorhydrines.

Pour réaliser cette action, la solution obtenue par la méthode primitive est introduite dans un flacon et additionnée de carbure non saturé en proportion équimoléculaire à la quantité de chlorurée mise en œuvre avec un excès de carbure d'environ 1/10, et le tout est brassé à l'agitateur mécanique.

On suit la marche de l'opération par le titrage iodométrique de la chlorurée restante. On arrête quand la libération d'iode ne se fait plus qu'à l'état de traces, ou quand la quantité de chlorurée restante devient stationnaire. Jamais il n'a été constaté de dégagement gazeux.

On doit cependant signaler de suite que l'action de la chlorurée est avant tout sous la dépendance de l'acidité du milieu, bien qu'elle soit également influencée par la structure du corps mis en présence et par ses constantes physiques (en particulier solubilité et densité).

Influence de l'acidité. — Si l'on opère avec une solution de chlorurée pure, c'est-à-dire parfaitement neutre telle qu'on l'obtient soit par dissolution d'une chlorurée lavée plusieurs fois à l'eau distillée, soit par la seconde méthode, c'est-à-dire par neutralisation avec le marbre, on constate qu'en mettant cette solution en présence d'un carbure éthylénique, la réaction est nulle au début ; elle se produit peu à peu, mais reste toujours très lente et incomplète. On constate également que, dès la mise en train de la réaction, le milieu a repris une légère acidité. Il apparaît donc que dans ces réactions l'acidité du milieu est utile, sinon nécessaire pour permettre l'entrée en jeu, sous forme d'acide hypochloreux, du chlore de la chlorurée.

Afin de déterminer le rôle de cette acidité, on a fait plusieurs expériences, l'une avec une solution de chlorurée aussi neutre

que possible, les autres avec des solutions chloruréiques renfermant des teneurs progressivement croissantes en chlorhydrate d'urée.

Ces expériences ont porté sur le caprylène dont la vitesse de réaction n'est pas trop rapide. Il ressort de ces expériences que la vitesse de réaction est d'autant plus grande que la teneur en chlorhydrate d'urée, c'est-à-dire que l'acidité du milieu, est plus forte. Toutefois, si cette acidité excède un dixième, l'accroissement de la vitesse est très faible par rapport à l'augmentation de cette acidité. D'autre part, si l'on a une forte teneur en chlorhydrate d'urée, l'acide chlorhydrique du chlorhydrate d'urée réagit sur l'acide hypochloreux libéré par la chlorurée et il y a production de chlore naissant. Ce chlore se fixe sur les liaisons non saturées en donnant des dérivés dichlorés qui souillent la chlorhydrine obtenue. Pour cette raison, on a toujours utilisé, dans les réactions faites en suivant la méthode primitive, une acidité d'au plus un dixième exprimée en chlorhydrate d'urée, acidité qui, tout en donnant une vitesse convenable, réduisait à une quantité négligeable la présence du dérivé dichloré.

Enfin, on peut expliquer la marche de la réaction dans le cas d'une acidité primitive nulle, par ce fait que si le milieu est réellement neutre au début de l'opération, il ne tarde pas à s'acidifier. La chlorurée en solution neutre s'hydrolyse en effet peu à peu. Un peu de l'acide hypochloreux naissant oxyde l'urée et est ramené à l'état d'acide chlorhydrique, qui suffit à amener la marche lente de l'opération.

On a reconnu depuis, avec l'emploi de la dernière méthode de préparation de la chlorurée, que l'acidité du milieu n'avait pas besoin d'être chlorhydrique pour assurer la marche de la réaction et on utilise actuellement l'acide acétique. Non seulement un excès de réactif n'a pas, comme pour l'acide chlorhydrique, l'inconvénient de donner des produits secondaires dichlorés, mais il facilite le mélange du carbure avec la solution de chlorurée et accroît par là la vitesse de réaction en jouant le rôle de dissolvant.

Une teneur en acide acétique de 50 gr. par litre donne généralement de bons résultats.

Isolement des chlorhydrines. — Les chlorhydrines formées sont généralement plus lourdes que l'eau. La réaction terminée, on décante la partie inférieure et l'on épuise la solution aqueuse à diverses reprises avec l'éther. La partie décantée est alors réunie à l'éther. L'éther est lavé au carbonate de soude à 5 0/0, puis à l'eau, et enfin séché sur le sulfate de sodium anhydre. Le résidu

de l'évaporation de l'éther est rectifié dans le vide, les chlorhydrines se décomposant généralement à la pression ordinaire. Il est important que le produit soumis à la rectification soit bien sec, car les chlorhydrines se décomposent aisément au contact de l'eau. On recueille d'abord l'excès de carbure mis en œuvre, puis la chlorhydrine; il reste dans le ballon un peu de dérivé dichloré, dont on ne peut éviter complètement la formation. Les rendements sont généralement bons et voisins de 80 0/0.

(*A suivre*)

(Thèse de doctorat ès sciences physiques. Faculté de Pharmacie de Paris).

N° 2. — Action de quelques dérivés halogénés acycliques sur l'hexaméthylène-tétramine; par M. Marcel DELÉPINE et Mme Pierre JAFFEUX.

(1.12.1921).

On a préparé un très grand nombre de combinaisons de l'hexaméthylène-tétramine avec des composés halogénés, acycliques ou alicycliques, mais la fonction halogénée y est toujours primaire (1). On sait que ces combinaisons doivent être considérées comme des sels d'ammonium quaternaires $C^6H^{12}N^4.RX$, le groupement $RX(=R'.CH^2X)$ se fixant sur la base qui se conduit comme une amine tertiaire.

Notre but avait été tout d'abord de fixer les quatre iodobutanes sur l'hexaméthylène-tétramine pour juger de leurs différences de réactivité. Deux sont primaires : $CH^3.CH^2.CH^2.CH^2I$ et $(CH^3)^2CH.CH^2I$; un autre est secondaire : $CH^3.CHI.CH^2.CH^3$, et le dernier, tertiaire : $(CH^3)^3CI$. Des différences, notables, attribuables à la structure seule de ces composés isomères, ayant été observées, nous en avons vérifié la généralisation sur quelques autres exemples. Voici les résultats de nos observations.

(1) Pour la bibliographie, voir la thèse de Doctorat de l'Université (Pharmacie, 1920) de Mlle Anna Penanhoat (Mme Pierre Jaffeux), intitulée : *Action de l'hexaméthylène-tétramine sur quelques dérivés acycliques.* Le présent travail est tiré de cette thèse, dans laquelle on trouvera beaucoup de détails qui n'ont pas été rapportés ici.

Pendant que nous nous occupions de ce sujet, M. Deroux, à l'occasion de *Recherches sur la décomposition des iodures quaternaires de l'hexaméthylène-tétramine par l'eau bouillante* qui ont également fait l'objet d'une thèse de Doctorat de l'Université (Pharmacie, 1920) exécutée chez M. Sommelet, a fait connaître les combinaisons de cette base avec les iodures de *n*-propyle, *n*-butyle, *n*-amyle, isohexyle, *n*-octyle, *n*-nonyle, phénoéthyle et phénopropyle, tous primaires.

Iodo-n-butylate $C^6H^{12}N^4.C^4H^9I$ *n*. — Cet iodobutylate se prépare sans difficulté par la méthode indiquée par l'un de nous (1) en chauffant à reflux au bain-marie 1 mol. d'hexaméthylène-tétramine dissoute en 12-15 fois son poids de chloroforme avec 1 mol. 1 d'iodure de *n*-butyle. Le sel quaternaire s'insolubilise au fur et à mesure de sa production; en le récoltant après des temps progressifs, nous avons constaté qu'une douzaine d'heures était pratiquement suffisante, bien qu'il y eût encore de la base et de l'iodure présents; il faut chasser une partie du chloroforme pour que la suite de la réaction se fasse avec une vitesse utilisable; après 12 heures le rendement qui atteint 90 à 92 0/0 de la théorie est cependant assez satisfaisant pour qu'on n'ait pas à se préoccuper de le parfaire par la concentration des eaux-mères.

La combinaison de l'iodure avec la base a lieu également à froid. Elle a lieu aussi en milieu alcoolique à froid; après 45 jours, 3gr,5 de base en 50 cc. d'alcool avec 6gr,5 d'iodure ont fourni 7gr,5 de cristaux, au lieu de 8gr,1 chiffres théoriques. Elle s'effectue même dans l'eau à froid, à condition d'agiter de temps en temps; si l'on chauffe on n'obtient que des masses gommeuses, incristallisables.

L'iodobutylate normal d'hexaméthylène-tétramine est une substance bien cristallisée en lamelles blanches (en aiguilles, quand on le fait à froid), présentant tous les caractères décrits pour ce genre de combinaisons : saveur *amère*, solubilité modérée dans l'eau (5 0/0), solubilité moindre dans l'alcool (0,5 0/0), encore moindre dans le chloroforme (0,08 0/0) et l'éther. La fusion en tube capillaire a été observée vers 140°, mais comme elle a lieu avec jaunissement et décomposition, cette température n'est qu'une indication; M. Deroux (*loc. cit.*), par les points de fusion instantanés, trouve une température beaucoup plus élevée (198°). La transformation en butylamine par décomposition avec l'acide chlorhydrique et l'alcool, suivant le procédé indiqué par l'un de nous est aisément réalisable (*loc. cit.*).

L'iodobutylate se combine à l'iode comme ses analogues, pour former des periodures. Si l'on offre 1, 2, 3, 4 atomes d'iode (dissous dans l'iodure) à l'iodobutylate dissous dans l'eau, on récolte dans tous les cas des précipités rouge foncé, insolubles. Avec un seul atome d'iode, la moitié du sel quaternaire est inutilisée et l'on récolte le periodure $C^6H^{12}N^4.C^4H^9I.I^2$; avec 2, 3, 4 atomes on a des précipités contenant sensiblement 2, 3, 4 atomes

(1) M. Delépine, *Bull. Soc. Chim.*, (3), t. 13, p. 353; 1895.

d'iode additionnel, mais toutes ces substances paraissent devoir se ramener à deux, quand on les fait cristalliser dans l'alcool, le précipité à 3I additionnels se scindant en periodures I^2 et I^4.

Le biiodure $C^6H^{12}N^4.C^4H^9I.I^2$ cristallise en paillettes rouge brun, fusibles à 92°, stables à l'air. Le tétraiodure $C^6H^{12}N^4.C^4H^9I.I^4$ est en longues aiguilles mordorées, fusibles à 64°, perdant de l'iode par exposition à l'air, en devenant rouges.

Il parait exister des produits encore plus iodés, fort instables, qu'on obtient en versant la solution d'iodoisobutylate dans un excès d'iode ioduré ; un de ces précipités se rapprochait plus de la formule en I^5 que de celle en I^4.

Bromo-butylate $C^6H^{12}N^4.C^4H^9Br_{(n)}$. — Ce corps s'obtient en remplaçant l'iodure de butyle par le bromure. Il se présente en paillettes incolores, de saveur amère, fondant à 95° avec décomposition. Il se combine au brome.

Iodo-i-butylate $C^6H^{12}N^4.C^6H^9I_{(i)}$. — La réaction est ici beaucoup moins rapide et moins complète qu'avec l'iodure normal. Le rendement après une quinzaine d'heures ne fut que de 27 0/0 et il est probable qu'un chauffage plus prolongé ne l'eût pas amélioré, car la liqueur chloroformique avait jauni; de plus, le solide séparé n'était pas de l'iodoisobutylate pur; sa saveur amère était franchement mitigée d'une saveur acide. Comme les sels d'ammonium quaternaires de l'hexaméthylène-tétramine sont neutres à la phtaléine comme l'hexaméthylène-tétramine elle-même, alors que les sels de cette base sont acides, nous avons pu, en présence de phtaléine, mesurer l'acidité du précipité et avons trouvé qu'il devait contenir 15 0/0 d'iodhydrate. En fait, le dosage de l'iode total a fourni un chitlre plus élevé que le calcul ne l'indiquait pour la formule $C^6H^{12}N^4.C^4H^9I$.

Action des iodures secondaire et tertiaire de butyle : $CH^3.CHI.CH^2.CH^3$ et $(CH^3)^3CI$. — Ces iodures ne donnent que lentement un sel blanc, à saveur franchement acide, non amère, lorsqu'on les chauffe avec l'hexaméthylène-tétramine en solution chloroformique. Ce sel est formé presque exclusivement d'iodhydrate de la base.

Ces résultats révèlent donc de grosses différences dans la faculté d'union de l'hexaméthylène-tétramine avec les combinaisons halogénées butyliques. Nous avons voulu voir si les conclusions qui s'en dégageaient, seraient généralisables.

Autres iodures primaires. — Parmi les autres iodures primaires nous avons pris deux termes assez éloignés, l'iodure de propyle

normal et l'iodure d'octyle normal. Le premier a fourni d'excellents rendements (80 0/0 après 5 heures, crist. fus. à 138° avec décomp.). Le second a réagi beaucoup plus péniblement ; il s'est formé un corps amer, qui bien que peu ou pas acide, contenait plus d'iode que la théorie n'indique (40,7 au lieu de 33,4 0/0), constatation parallèle à celle de M. Deroux (*loc. cit.*) qui obtint même encore plus d'iode que nous (44,3 0/0).

Autrement dit, la combinaison est plus difficile quand le poids moléculaire s'élève.

Dérivés secondaires. — Nous nous sommes adressés à l'iodure d'isopropyle $CH^3.CHI.CH^3$ et à l'iodure de capryle $C^6H^{11}.CHI.CH^3$, isomère de l'iodure d'octyle normal.

L'iodure d'isopropyle a réagi, mais plus difficilement que l'iodure normal, en donnant la combinaison $C^6H^{12}N^4.C^3H^7I_{(i)}$, fusible avec déc. vers 133-138° ; la réaction est visiblement accompagnée de la formation de produits secondaires qui colorent fortement le chloroforme après quelques heures.

L'iodure de capryle n'a fourni que de petites quantités d'iodhydrate d'hexaméthylène-tétramine après plusieurs heures.

A titre de complément, nous avons essayé aussi le bromure de cyclohexyle ; ce corps n'a pas semblé réagir du tout.

Iodure tertiaire en C^8. — Comme exemple d'iodure tertiaire autre que le butylique, nous avons examiné un iodure d'octyle, le méthyl-3-iodo-3-heptane $CH^3.CH^2.CI(CH^3).C^4H^9$. Il a fourni très rapidement une forte proportion d'iodhydrate d'hexaméthylène-tétramine.

Cas des iodures d'amyle de l'alcool amylique ordinaire. — Si l'on considère les formules des deux iodobutanes primaires, elles diffèrent en ce que la fonction halogénée primaire de l'iodure normal est voisine d'un CH^2, tandis qu'elle est soudée à une carbone arborescent dans l'iodure d'isobutyle ; or, l'iodure d'isoamyle et l'iodure d'amyle dérivé de l'alcool actif présentent les mêmes différences :

$CH^3.CH^2.CH^2.CH^2I$

Iodure de butyle *n*.

$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!CH.CH^2I$

Iodure d'isobutyle.

$(CH^3)^2.CH.CH^2.CH^2I$

Iodure d'isoamyle.

$\begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix}\!\!>\!CH.CH^2I$

Iodure d'amyle actif.

Observerait-on avec l'iodure d'isoamyle une plus facile combinaison vis-à-vis de l'hexaméthylène-tétramine qu'avec l'iodure actif, parallèlement à ce qui avait été constaté avec les deux dérivés butyliques dont ils rappellent la structure? Faute de posséder ces deux iodures purs (ou le racémique pur à la place de l'actif), nous avons pris des iodures d'amyle préparés avec un alcool amylique actif d'une richesse relativement grande (64 0/0 d'alcool actif).

Nous les avons fait réagir, en excès, avec de l'hexaméthylène-tétramine en solution chloroformique pendant 15 heures à l'ébullition; le précipité fut alors enlevé, puis le chloroforme lavé à l'eau et distillé pour récupérer l'iodure qui n'avait pas réagi; celui-ci fut même divisé en deux portions dans deux de nos expériences, car nous avions constaté qu'un iodure actif plus riche distille en dernier lieu quand on fractionne son mélange avec l'iodure d'isoamyle. Le tableau suivant rapporte trois de ces expériences; les rotations ρ expriment la déviation sous un décimètre en lumière jaune; nous rappelons que l'iodure actif pur demanderait $\rho = 8°,6$ à 20°.

Base.	Iodures (mélange).		Sel obtenu.	Iodure distillé.	
20 gr	50 gr	$\rho = 4°76$	17 gr	21 gr	$\rho = 5°83$
21	37	5,58	12....	7	6,20
				12,5	6,70
21	36	5,76	11....	5,5	6,53
				12	6,83

Il est donc incontestable que l'iodure non combiné dévie plus que l'iodure initial, c'est-à-dire que l'iodure d'isoamyle s'est combiné plus vite que l'iodure actif dont la ramification est plus proche du CH^2I.

En résumé, à part l'iodure d'isopropyle, les dérivés halogénés secondaires ou tertiaires de la série grasse ne forment pas de sels d'ammoniums quaternaires avec l'hexaméthylène-tétramine.

Les dérivés primaires $R.CH^2X$ réagissent d'autant moins facilement que leur chaine s'alourdit; même, à égalité de poids moléculaire, il y a des différences de réactivité dont les iodures de butyle et d'amyle primaires ont fourni des exemples.

L'ensemble de ces faits est bien conforme à nos connaissances sur des réactions du même ordre.

Faculté de Pharmacie de Paris.

N° 3. — Sur le mode de décomposition pyrogénée brusque, à haute température, de l'acide acétique, par Mlle Eglantine PEYTRAL.

(5.12.1921)

L'étude de la décomposition pyrogénée brusque, à haute température, de l'acide acétique, montre que ce corps — de même que ceux précédemment étudiés (1) — se transforme de façon telle que sa molécule se « déforme le moins possible ».

Le procédé d'expérience est celui déjà indiqué : le corps étudié passe à l'état de vapeur, à des vitesses que l'on fait varier, dans un tube de platine chauffé sur une longueur de 11 cc. à une température voisine de 1150°.

L'acide acétique employé a un point d'ébullition moyen de 117°,0 à 760 mm. de pression ; sa densité, prise par la méthode du flacon et en opérant sur une soixantaine de grammes, est égale à 1.05395 à 19°, ce qui correspond à 1.058 à 15°. Des titrages précis à la liqueur de baryte montrent que cet acide est un mélange de 994 millièmes d'acide acétique et 6 millièmes d'anhydride acétique. A la distillation, l'anhydride se concentre complètement dans le résidu pourvu que ce dernier soit très grand.

Première expérience. — Elle a surtout pour but de montrer que les gaz résultant de la pyrogénation, après condensation dans le serpentin de l'acide acétique en excès, c'est-à-dire de l'acide qui n'a pas été décomposé, sont simplement saturés de vapeurs d'acide acétique à la température du liquide condensé dans le réservoir, soit 19°.

A cet effet, on fait passer dans le tube en platine les vapeurs résultant de l'évaporation de 19gr,46 d'acide à raison de 0gr,097 par seconde et on reçoit les gaz formés dans un flacon d'un demi-litre, dans lequel on injecte ensuite un peu d'eau puis que l'on bouche hermétiquement à l'aide d'un bouchon vaseliné.

Après une huitaine de jours, on fait bouillir dans le vide, à froid, le liquide légèrement acide du flacon afin d'en expulser l'anhydride carbonique dissous ; ce liquide titre alors 1cc,3 BaO N/10. Or, dans une expérience préliminaire faite dans les mêmes conditions et où le gaz est recueilli dans une petite poche de caoutchouc, on mesure 214 cc. de gaz à 19° et 760 mm. qui, saturés

(1) Méthanol, *C. R.*, t. 165, p. 708 ; éthanol, métaldéhyde et éthanol, *Bull.*, t. 27, p. 34 ; propénol, benzène et aldéhyde benzoïque, *Bull.*, t. 29, p. 39.

d'acide acétique, en renferme $3^{cc},1$ à l'état de vapeur, soient $2^{cc},9$ à 0 et 760 mm., correspondant à un titre N/10 de $1^{cc},29$.

Cette expérience montre donc que, dans les conditions où elle a été faite, il ne s'est pas formé de quantités notables de cétène CH^2-CO dont l'hydrolyse produit de l'acide acétique.

Seconde expérience. — On fait passer les vapeurs d'acide acétique dans le tube de platine à raison de $0^{gr},088$ par seconde. Le gaz provenant de la décomposition de ces vapeurs, recueilli sur l'eau, a la composition suivante :

CO^2	34.8
C^2H^4	5.6
CO	16.0
H^2	4.9
CH^4	38.7
	100.0

On évapore, dans cette deuxième expérience, $18^{gr},10$ d'acide et le liquide condensé dans le réservoir pèse $17^{gr},89$. A la distillation fractionnée à la pression normale, ce liquide donne :

1re fraction	115°2-117°2	$7^{gr},81$
2e —	117,2-118,6	6,91
Résidu		3,17

Les titrages de ces fractions indiquent dans la première : 1 d'eau pour 99 d'acide, dans la seconde : 2,4 d'anhydride pour 97,6 d'acide acétique ; dans le résidu : 4,6 d'anhydride pour 95,4 d'acide. Ces nombres correspondent à une formation de $0^{gr},311$ d'anhydride acétique. Ainsi la réaction :

$$(1) \qquad 2\,CH^3CO^2H = \begin{matrix} CH^3CO \\ CH^3CO \end{matrix}\!\!>\!O + H^2O$$

est l'une des réactions de premier ordre de la pyrogénation.

D'autre part, la formation de volumes sensiblement égaux de CO^2 et de CH^4 indique une seconde réaction du premier ordre :

$$(2) \qquad CH^3CO^2H = CO^2 + CH^4$$

L'éthylène constaté dans le mélange gazeux provient, soit d'une réaction de premier ordre :

$$(3) \qquad 2CH^3CO^2H = 2H^2O + 2CO + C^2H^4$$

soit d'une réaction du second ordre :

$$(4) \qquad \begin{matrix} CH^3CO \\ CH^3CO \end{matrix}\!\!>\!O = H^2O + 2CO + C^2H^4$$

Dans l'une et l'autre de ces deux dernières réactions, il se forme deux volumes d'oxyde de carbone pour un d'éthylène. Or si de 16,0, volumes d'oxyde de carbone (composition du gaz donnée plus haut) on retranche $5,6 \times 2$ volumes d'éthylène, il reste 4,8, nombre sensiblement égal au volume d'hydrogène du mélange gazeux; la réaction qui fournit l'hydrogène doit donc donner deux volumes égaux d'hydrogène et d'oxyde de carbone.

Troisième expérience. — Les vapeurs d'acide acétique traversent le tube à raison de 0gr,044 à 0gr,045 par seconde, c'est-à-dire avec une vitesse deux fois plus petite que celle de l'expérience précédente.

La composition du gaz recueilli est la suivante :

CO^2	27.7
C^2H^4	4.5
C^2H^2	0.5
CO	26.0
H^2	14.7
CH^4	26.4

La petite quantité d'acétylène formé dans cette expérience provient sans doute de la décomposition d'un volume égal d'éthylène :

(5) $$C^2H^4 = H^2 + C^2H^2$$

Les volumes d'anhydride carbonique et de méthane restent sensiblement constants mais leur valeur commune a diminué d'environ 10 volumes alors que celles d'oxyde de carbone et d'hydrogène ont augmenté précisément de la même quantité. La réaction qui donne naissance à l'hydrogène est donc une réaction du second ordre entre volumes égaux, c'est-à-dire molécules égales, d'anhydride carbonique et de méthane, avec formation de volumes égaux de carbone et d'hydrogène.

(6) $$CO^2 + CH^4 = CO + H^2 + H^2O + C$$

Au point de vue chimique, cette réaction ainsi formulée est peu probable mais elle le devient, si au lieu d'admettre la formation de carbone pur on suppose la formation de carbures très condensés comme en a toujours constaté Berthelot dans ses recherches classiques sur les décompositions pyrogénées. Dans ce cas, le volume d'hydrogène libre qui prend naissance est évidemment toujours inférieur à celui de l'oxyde de carbone et le double du volume de l'éthylène — ou de l'éthylène et de l'acétylène — augmenté du volume de l'hydrogène du mélange gazeux est

moindre que celui de l'oxyde de carbone, ainsi qu'on peut le vérifier sur la précédente composition du gaz et les suivantes.

Remarque. — Dans la seconde expérience on constate la formation de $0^{gr},078$ d'eau et de $0^{gr},311$ d'anhydride acétique, masse à laquelle correspond $0^{gr},055$ d'eau. L'excès d'eau, soit $0^{gr},023$, provient des autres réactions qui fournissent de l'eau.

Or, puisque dans cette expérience il se forme 159 cc. de gaz supposé sec et dans les conditions normales, il est facile de vérifier, en supposant que l'éthylène soit dû à une réaction du premier ordre, qu'il a dû se former $0^{gr},021$ d'eau, nombre très voisin de celui trouvé. Cette constatation montre déjà que l'éthylène prend naissance suivant la réaction (3).

Il résulte des considérations précédentes que le volume moyen d'anhydride carbonique ou de méthane primitivement formé conformément à la réaction (2) sur 100 volumes de gaz, est égal au volume constaté par expérience augmenté de celui de l'hydrogène formé dans la réaction (6).

Dans la seconde expérience, ce volume est égal à : 41,6.

$$\frac{34.8+38.7}{2}+4.9=41.6$$

dans la troisième, il est égal à 41,2, c'est-à-dire sensiblement le même.

D'autre part, les volumes d'éthylène primitivement formés sont aussi sensiblement les mêmes dans ces deux expériences. Il en résulte que les rapports des nombres de molécules d'éthylène et de méthane formées dans les deux expériences sont sensiblement égaux bien que la vitesse de passage des gaz dans le tube en platine ait été sensiblement deux fois plus grande dans la seconde expérience que dans la troisième.

Les réactions donnant naissance aux deux gaz sont donc du premier ordre. Les expériences suivantes confirment cette conclusion.

Quatrième et cinquième expériences. — Les vapeurs passent dans le tube à raison de $0^{gr},035$ à $0^{gr},020$ respectivement par seconde. Les résultats sont les suivants :

	4e expérience.	5e expérience.
Masse d'acide évaporée	$1^{gr},426$	0,577
Durée	41 sec.	29
Masse condensée dans le réservoir	$1^{gr},065$	0,246
Volume de gaz pur formé à 0 et 760	330 cc.	307
Valeur de n	0,69	0.48

Composition du gaz sur 100 volumes :

CO^2	23.1	19.9
C^2H^4	4.6	4.4
C^2H^2	0.7	0.9
CO	32.8	37.4
H^2	17.4	18.4
CH^4	21.4	19.0

En désignant par *a* le volume de méthane calculé comme il a été dit plus haut primitivement formé, et par *b* le double volume de l'éthylène — ou de l'éthylène plus l'acétylène qui en dérive par réaction secondaire — on peut dresser le tableau suivant :

	a	*b*	$\frac{b}{a}$
2e expérience	41.6	11.2	0.27
3e —	41.2	10.0	0.24
4e —	39.0	10.6	0.27
5e —	37.0	10.6	0.28

La constance du rapport $\frac{b}{a}$ malgré la variation de la vitesse de passage de l'acide indique que la réaction qui donne naissance à l'éthylène se produit simultanément avec celle qui produit le méthane.

Quant à l'acétylène, il dérive principalement comme on l'a supposé, de la décomposition de l'éthylène. En effet, prenant les rapports des volumes de l'acétylène aux volumes, sommes des volumes de l'acétylène et de l'éthylène on trouve, pour les trois dernières expériences : 0,10, 0,13, 0,17 respectivement. Multipliant ces rapports par les valeurs correspondantes de *n*, on a :

$$0.10 \times 0.79 = 0.08$$
$$0.13 \times 0.69 = 0.09$$
$$0.17 \times 0.48 = 0.08$$

Or si l'acétylène provient de la décomposition d'une fraction de la quantité d'éthylène formée primitivement, cette fraction, pour une durée très courte, doit être proportionnelle au temps de chauffe, c'est-à-dire inversement proportionnelle à *n* ; on doit donc avoir, en appelant *r* cette fraction :

$$r = \frac{\text{constante}}{n}$$

ou

$$rn = \text{constante}.$$

Remarque. — S'il ne se forme pas de quantité notable d'acétylène

dans la seconde expérience, c'est que la vitesse de passage des gaz dans le tube de platine y est trop grande pour leur permettre d'atteindre la température qu'ils ont dans les trois dernières expériences.

En résumé, à haute température, la décomposition pyrogénée brusque des vapeurs d'acide acétique donne naissance à trois réactions du premier ordre et deux du second :

$$\mathrm{I}\begin{cases} (1) & 2CH^3CO^2H = \begin{matrix} CH^3CO \\ CH^3CO \end{matrix}\!\!>\!O + H^2O \\ (2) & CH^3CO^2H = CO + CH^4 \\ (3) & 2CH^3CO^2H = C^2H^4 + 2CO + 2H^2O \end{cases}$$

$$\mathrm{H}\begin{cases} (4) & CO^2 + CH^4 = CO + (1-x)H^2 + H^2O + CH^{2x} \\ (5) & C^2H^4 = C^2H^2 + H^2 \end{cases}$$

L'importance de la réaction (1) est d'autant plus grande que la vitesse de passage des vapeurs dans le tube chauffé est elle-même plus grande.

Dans la seconde expérience, par exemple, pour $2^{mol},96$ d'acide décomposées suivant (2) et $0^{mol},79$ décomposée suivant (3), $6^{mol},10$ le sont suivant (1).

Il en résulte que la décomposition (1), laquelle est évidemment celles des trois décompositions primaires qui se fait avec la moindre déformation moléculaire, tend à se produire, à l'exclusion des deux autres, au fur et à mesure que le chauffage des vapeurs d'acide acétique est plus brusque.

Enfin, la décomposition (2) se fait avec une déformation moléculaire moindre que la décomposition (3); elle est donc plus importante.

En effet, d'après ce que l'on a vu plus haut, la constante de vitesse de (2) est environ quatre fois plus grande que celle de (3) puisque le rapport de ces deux constantes est voisin de 0,25.

N° 4. — Sur le mode de décomposition pyrogénée, à haute température, de l'acétate de méthyle; par Mlle Églantine PEYTRAL.

(5.12.1921).

L'éther méthylique employé bouillait entre 56°,5 et 57°,2 à 760 mm.; sa densité à 12°,5 a été trouvée égale à 0,9273, ce qui correspond à une densité de 0,9564 à 0°.

Des essais préliminaires ont montré que les produits gazeux

dominants de la pyrogénation de l'acétate de méthyle sont l'oxyde de carbone, le méthane et l'hydrogène, viennent ensuite de petites quantités d'éthylène et d'acétylène, et enfin un peu d'anhydride carbonique. On s'est assuré que le gaz absorbé par la potasse lors de l'analyse est bien du CO^2, en dosant, sur le gaz pur prélevé à la fin de la pyrogénation : 1° le gaz absorbable par la potasse; 2° la masse de carbonate de baryum — transformée ultérieurement en sulfate — formée par un même volume de gaz.

Le liquide condensé dans le réservoir en platine est nettement acide bien que la quantité d acide libre trouvée soit généralement faible. Ce liquide a une odeur piquante d'aldéhyde formique et réduit fortement le réactif argentique des aldéhydes. En éliminant l'excès d'argent du liquide filtré, après l'action de ce réactif, par l'acide chlorhydrique, puis l'ammoniaque par la potasse, et neutralisant finalement par l'acide acétique, on a nettement caractérisé l'acide formique, c'est-à-dire le radical formique, à l'aide du sublimé agissant vers 70°. Mais le précipité de calomel obtenu ne correspond pas à la totalité de la richesse en aldéhyde indiquée par le réactif argentique, ce qui révèle la présence, dans le liquide étudié, d'au moins une autre aldéhyde que le méthanal. Pour déterminer la nature de cette aldéhyde on a, dans une expérience faite sur une quantité de liquide un peu grande, oxydé la totalité des aldéhydes par un séjour de plusieurs mois à l'obscurité sur de l'oxyde d'argent en excès. Le liquide filtré a été maintenu en ébullition afin de décomposer le formiate d'argent qu'il contenait, puis la solution filtrée a été évaporée à sec à une douce chaleur. Les cristaux résiduels ont été dissous dans l'eau chaude de façon à obtenir une solution presque saturée qui a été précipitée par l'alcool. La masse cristalline, séchée à 100°, a été soumise à l'analyse élémentaire au tube de quartz, laquelle a montré qu'il s'agissait d'acétate d'argent.

Expérience :

	gr
Matière	0,2626
CO^2	0,1385
H^2O	0,0455
Ag	0,1701

	Trouvé.	Calculé pour CH^3CO^2Ag.
C	14.38	14.37
H	1.94	1.82
Ag	64.78	64.64

Le sel analysé offrait d'ailleurs les caractères des acétates.

Il résulte de ces déterminations que l'acide et l'aldéhyde qui

accompagnent le méthanal dans le liquide acide du réservoir sont respectivement l'acide acétique et l'éthanal.

Dans les expériences où la masse du liquide condensé dans le réservoir était un peu notable, ce liquide bouillait, en moyenne, entre 56 et 57°, comme l'acétate de méthyle; il ne laissait à l'évaporation qu'une trace de résidu volatil à température élevée et consistant probablement en hydrocarbures très condensés.

En résumé, les expériences préliminaires ont montré que, dans la décomposition de l'acétate de méthyle, il se produit, outre les corps gazeux à la température ordinaire déjà indiqués, de petites quantités d'acide ou d'anhydride acétique libre ainsi que de l'éthanal et du méthanal; il se forme en outre des traces de composés volatils à température élevée qui naissent toujours dans ces pyrogénations à haute température, même lorsque la durée de passage des gaz dans le tube en platine est rapide. Enfin, lorsque ce passage est assez lent, il peut se déposer sur les parois internes du tube en platine, des traces de graphite.

Il reste maintenant à préciser quelles sont les réactions principales de la pyrogénation de l'acétate de méthyle et dans quel ordre elles prennent naissance. Le tableau suivant résume les expériences faites dans ce but. V_0 représente le volume de gaz formé supposé sec et réduit à 0 et 760, et n représente, comme d'habitude le nombre moyen de molécules milligrammes ayant traversé le tube en platine par seconde (1).

	Expériences.				
	1	2	3	4	5
Masse de liquide évaporé.....	578^{mgr}	734	2247	503	3767
Durée.....	33^{sec}	20	35	10	38
Masse condensée dans le réservoir.	0^{mgr}	222	1829	134	3365
Température du réservoir.....	15°	13	18	15	5
Aldéhyde du réservoir.....	»	13^{mgr}	50	7	122
— de la cuve.....	13^{mgr}	19	29	12	30

Composition centésimale en volume du gaz de volume :

V_0.....	510^{cc}	250	310	285	314
CO^2.....	3.8	3.4	2.6	3.1	2.3
C^2H^4.....	4.2	4.0	4.5	4.1	6.0
C^2H^2.....	1.6	0.4	0.1	1.1	0.1
CO.....	45.0	46.4	47.3	45.3	47.8
H^2.....	25.4	18.9	18.4	22.6	15.9
CH^4.....	20.0	26.9	27.1	23.9	27.9
Valeur de n.....	0 50	0.70	1.03	1.17	1.50

(1) Dans les calculs de n, on a négligé les petites quantités d'acide ou d'anhydride acétique formé, et les masses d'aldéhydes condensées dans le réservoir et l'eau de la cuve ont été comptées comme éthanal.

Ce tableau montre d'abord que, sauf en ce qui concerne la première expérience à faible vitesse de passage des gaz — lorsque les vapeurs et les gaz passent très rapidement dans le tube de platine, la température qu'ils atteignent est nécessairement moindre que lorsque le passage est lent — la composition de ces gaz est sensiblement constante bien que n ait varié de 1 à 3. Il montre ensuite que la somme des volumes d'hydrogène et de méthane est sensiblement égale au volume d'oxyde de carbone; il en résulte que les réactions principales qui fournissent H^2 ou CH^4 ou bien H^2 et CH^4 donnent en même temps naissance à un volume égal de chacun de ces deux gaz.

La réaction :

$$CH^3COOCH^3 = 2CO + CH^4 + H^2$$

satisfait à cette condition, mais comme l'expérience montre qu'il se produit de l'éthanal et du méthanal dans ces décompositions pyrogénées, les réactions suivantes sont plus probables :

$$CH^3COOCH^3 = CH^3C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix} + HC\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix}$$

$$CH^3C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix} = CH^4 + CO$$

$$HC\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix} = H^2 + CO$$

Puisqu'il se forme aussi de l'acide acétique, il peut provenir de la réaction primaire :

$$2CH^3COOCH^3 = 2CH^3COOH + C^2H^4$$

qui fournit ensuite, comme l'a montré la pyrogénation de l'acide acétique :

$$CH^3COOH = CO^2 + CH^4$$

$$2CH^3COOH = H^2O + 2CO + C^2H^4$$

Enfin, une fraction de l'éthylène formé dans ces réactions se décompose en donnant l'acétylène, et, par suite de réactions d'ordre supérieur, ses produits de condensation.

En résumé, les résultats des expériences montrent que, dans la pyrogénation de l'acétate de méthyle, il se produit d'abord les deux réactions :

$$\text{I} \quad CH^3COOCH^3 = CH^3C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix} + HC\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix}$$

$$\text{II} \quad 2CH^3COOCH^3 = 2CH^3COOH + C^2H^4$$

desquelles dérivent ensuite les quatre réactions secondaires :

III $CH^3C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix} = CH^4 + CO$

IV $HC\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix} = H^2 + CO$

V $CH^3COOH = CO^2 + CH^4$

VI $2CH^3COOH = H^2O + 2CO + C^2H^4$

Des deux réactions primaires précédentes, la première est, au point de vue de la masse d'acétate de méthyle décomposée, de beaucoup la plus importante; de ces deux réactions, c'est aussi la première qui se produit avec la moindre déformation de la molécule primitive d'acétate de méthyle.

N° 5. — Sur le mode de décomposition pyrogénée, à haute température, de la propanone; par Mlle Églantine PEYTRAL.

(5.12.1921).

La propanone utilisée est celle du bisulfite rectifiée sur du carbonate de potassium sec. Le liquide rectifié et redistillé passe entièrement à la distillation à la température de 56°,4 sous une pression de 756 mm.; sa densité prise à la température de 18°,2 a été trouvée égale à 0,7950, soit 0,7930 à 19°,8. Zander, 1882, donne, pour le point d'ébullition 56,3-56,5 à 756 mm. et pour la densité : 0,7910 à 19°,8.

Les expériences préliminaires montrent que lorsque la vitesse de passage des vapeurs d'acétone dans le tube en platine est assez rapide, il se produit un gaz d'odeur suffocante rappelant celle du chlorure d'acétyle. Ce gaz est assez lentement mais complètement soluble dans l'eau — solution acide. En neutralisant le liquide acide par la baryte puis évaporant la solution on constate que le résidu présente les caractères de l'acétate de baryum. A la combustion ce résidu a donné 19,3 0/0 de carbone et 2,4 0/0 d'hydrogène, alors que $Ba(CH^3CO^2)^2$ exige 18,8 0/0 de carbone et 2,4 0/0 d'hydrogène.

Le liquide du réservoir refroidi d'où s'est séparé ce gaz est peu acide après traitement par l'eau : l'odeur du gaz n'est donc pas celle de vapeurs d'anhydride acétique dont elle diffère d'ailleurs nettement. Puisque ce gaz, par hydrolyse, donne de l'acide acétique pur, il ne peut être que du cétène CH^2CO.

Le liquide légèrement acide condensé dans le réservoir en platine est légèrement coloré en jaune; il passe, à la distillation, entre 56 et 58° et se trouve par conséquent principalement formé d'acétone non décomposée. Le réactif argentique révèle la présence de petites quantités d'aldéhydes dans ce liquide.

Le tableau suivant donne les résultats obtenus dans les expériences les mieux réussies. Pour calculer les valeurs de n indiquées sur ce tableau il a fallu connaître la masse de cétène non décomposée, masse calculée facilement à l'aide des coefficients x_1 et x_2 dont il sera question plus loin.

	Expériences:			
	1	2	3	4
Masse de CH^3COCH^3 évaporée.....	592mgr	1032	1787	1187
Durée.....	32sec	38	52	25
Masse condensée dans le réservoir..	5mgr	297	741	520
Aldéhyde du réservoir.....	»	»	8	2
— de la cuve.....	»	4	8	4

Composition centésimale en volume du gaz de volume :

V_0.....	510cc	442	598	278
C^2H^4.....	13.5	14.4	14.9	13.4
C^2H^2.....	1.4	0.5	0.7	0.5
CO.....	38.0	37.4	35.1	30.1
H^2.....	10.5	2.1	3.0	1.6
CH^4.....	36.6	45.6	46.3	54.4
n.....	0.55	0.63	0.76	1.00

Ces quantités si petites d'aldéhyde dans ces décompositions montrent que la presque totalité des produits gazeux résultent de la décomposition primaire de l'acétone en cétène et méthane :

$$\text{I} \quad CH^3COCH^3 = CH^2CO + CH^4$$

et des réactions successives qui dérivent de cette décomposition primaire et dont la plus importante est la décomposition secondaire :

$$\text{II} \quad 2CH^2CO = 2CO + C^2H^4$$

qui fournit l'oxyde de carbone et l'éthylène dont une partie se décompose à son tour avec formation d'acétylène puis d'un peu de benzène et d'hydrocarbures solides et même, lorsque la durée de passage dans le tube chauffé est assez grande, de graphite.

Seul l'oxyde de carbone résiste à cette décomposition et représente à peu près la totalité du carbonyle du cétène qui s'est décomposé. Le méthane est aussi relativement très stable et le

rapport du nombre de molécules milligrammes de méthane formé à celui de molécules d'acétone vaporisée représente sensiblement le coefficient x_1 de décomposition primaire de ce corps. D'autre part, le rapport du volume d'oxyde de carbone à celui de méthane est égal au coefficient x_2 de décomposition du cétène, car, dans la décomposition, le nombre de molécules de cétène qui prend naissance est égal à celui de CH^4 formé.

On a :

	Expériences.			
	1	2	3	4
x_1	0.81	0.50	0.40	0.33
x_2	1.00	0.82	0.75	0.55
nx_1	0.44	0.31	0.30	0.33
nx_2	0.55	0.52	0.57	0.55

Les différents produits $n\,x_1$ et $n\,x_2$ sont sensiblement constants si l'on en excepte le produit $n\,x_1$ relatif à l'expérience 1. Il doit en être ainsi si le méthane provient d'une décomposition primaire de l'acétone avec formation de cétène et si l'oxyde de carbone résulte de la décomposition du cétène ainsi formé.

Si l'acétone se décomposait directement en méthane, oxyde de carbone et éthylène selon l'équation :

$$2CH^3COCH^3 = 2CO + 2CH^4 + C^2H^4$$

il se produirait toujours, quelle que soit la vitesse de passage des gaz dans le tube chauffé, volumes égaux d'oxyde de carbone et de méthane. L'expérience montre qu'il n'en est pas ainsi.

Quant aux petites quantités d'aldéhyde, elles proviennent probablement de la décomposition de l'acétone suivant l'équation :

$$2CH^3COCH^3 = 2CH^3C\begin{cases}\diagup\!\!\!\!\diagup O \\ H\end{cases} + C^2H^4$$

Par décomposition secondaire, une fraction de cette aldéhyde donne ensuite CO et CH^4.

Il résulte donc de cette étude que la décomposition pyrogénée brusque de l'acétone consiste presque exclusivement en une simple scission de la molécule de ce corps en deux autres par migration d'un atome d'hydrogène :

$$CH^3COCH^3 = CH^2{=}CO + CH^4$$

La molécule d'acétone se déforme le moins possible.

N° 6. — Un nouveau procédé pour la préparation du diméthylcadmium ; par E. de MAHLER.

(19.10.1921.)

La préparation du diméthylcadmium a présenté jusqu'à l'heure actuelle certaines difficultés. On sait notamment que plusieurs tentatives faites depuis 1853 pour préparer ce corps ont échoué (Schüller, Sonnenstein, Wanklyn, Hallwachs et Schafarik, Cahours); ce n'est qu'en 1891 que ce corps a été isolé par Löhr (1), suivant la méthode classique de Frankland :

$$2CH^3I + 2Cd = Cd(CH^3)^2 + CdI^2$$

mais avec un rendement tout à fait insuffisant.

J'ai essayé d'obtenir ce corps avec la méthode de Pfeiffer, laquelle consiste à faire agir les composés halogénés sur les composés de Grignard.

J'ai constaté qu'en solutions éthérées et en opérant à la température ordinaire la réaction :

$$CdI^2 + 2CH^2MgI = CdI(CH^3)^2 + 2MgI^2$$

s'écoule très rapidement et avec un rendement quantitatif.

Le liquide se sépare en deux couches dont la couche supérieure contient en solution le composé éthéré de l'iodure de magnésium et la couche inférieure le diméthylcadmium probablement aussi sous forme d'un complexe éthéré.

Le diméthylcadmium peut ensuite être isolé par simple fractionnement. D'après mes observations il bout à 105° sous 760 mm.

J'ai obtenu ainsi au cours d'une seule opération environ 100 gr. de cette substance.

La facilité avec laquelle ce corps peut être obtenu d'après le procédé décrit, permettra certainement de le substituer dans certains cas au diméthylzinc et au composé de Grignard (2).

N° 7. — Sur la répartition du manganèse dans l'organisme des plantes supérieures; par M. Gabriel BERTRAND et Mme M. ROSENBLATT.

(25.11.1921).

L'existence du manganèse dans les organes des plantes a été recherchée dans un nombre déjà considérable de cas et, récem-

(1) *Lieb Ann.*, 1891, t. 261, p. 48-87.

(2) Le contenu de cette note a été communiqué dans une séance de la

ment, nous avons démontré que l'on devait la considérer comme tout à fait générale, les exceptions signalées n'étant dues qu'à l'emploi de méthodes analytiques incorrectes ou d'une sensibilité insuffisante (1).

Nous nous sommes préoccupés, depuis, de déterminer, d'une façon plus complète et plus précise qu'on l'avait essayé jusqu'ici, le mode de répartition du métal dans les organes des plantes et, en particulier, des plantes supérieures. On s'était contenté de comparer seulement quelques organes d'une même plante ou, plus habituellement, des organes appartenant à des individus d'origines et même d'espèces différentes. En outre, on avait négligé de tenir compte de la période de végétation qui, cependant, influe beaucoup sur la composition chimique. Il nous a semblé que, pour mieux apprécier l'importance physiologique du manganèse, il fallait doser le métal, non seulement dans le plus grand nombre possible d'organes, mais encore dans les organes d'une même espèce recueillie à un moment déterminé de la végétation. C'est ce que nous avons fait sur une dicotylédone, le tabac des paysans, et sur une monocotylédone, le lys du Japon. Les résultats ainsi obtenus donnent une très bonne idée de ce qui se dégage d'essentiel de plusieurs centaines de dosages que nous avons effectués en même temps sur les organes d'autres plantes (2).

Ces résultats, portant sur les organes les plus divers et dont plusieurs n'avaient pas encore été examinés, confirment, tout d'abord, la conclusion générale que nous avons rappelée au commencement de cette note. Ils mettent en évidence, ensuite, une localisation intéressante du manganèse : c'est dans les organes où les transformations chimiques sont le plus intense que se trouvent les plus fortes proportions du métal. Pichard avait fait observer en 1898 que « le manganèse parait se concentrer dans les parties de la plante en activité végétative, dans les feuilles, les jeunes pousses » (3) et, plus récemment, Jadin et Astruc avaient déduit de leurs recherches que « les organes chlorophylliens paraissent, dans un végétal, être plus riches en manganèse que les parties souterraines » (4). Les résultats que nous venons

Société de Chimie et de Physique russe dont le procès-verbal a paru dans le journal de cette Société, 1916, t. **48**, p. 1904.

(1) *C. R.*, 1921, t. **173**, p. 333. Avec plus de détails : *Bull. Soc. chim.* (4), 1921, t. **29**, p. 910.

(2) Par la méthode indiquée antérieurement : *Bull. Soc. chim.* (4), 1913, t. **9**, p. 361.

(3) *C. R.*, 1898, t. **126**, p. 1882.

(4) *Journ. Pharm. chim.* (7), 1913, t. **7**, p. 155.

de présenter montrent que les organes reproducteurs, où les phénomènes d'échanges sont très intenses, se placent à côté des feuilles, des jeunes pousses et, d'une manière générale, des organes chlorophylliens.

Au contraire, le bois, dont le rôle est surtout passif, est remarquablement pauvre.

Enfin, les graines renferment une provision élevée de métal, destinée, sans doute, à subvenir plus tard aux premiers besoins de la jeune plante.

Tabac des paysans (Nicotiana rustica L).

Cultivé dans le jardin du laboratoire et récolté au moment de la floraison. Les capsules et les graines ont été recueillies plus tard sur d'autres pieds.

	Matière sèche	Cendres	Mn en mgr. p. 100 gr. de : Matière fraîche	Matière sèche	Cendres
Racines	19,70	2,20	0,55	2,82	25,2
Tige, écorce (1/3 inférieur)	7,69	1,84	0,28	3,64	15,2
— , bois (1/3 —)	19,00	1,35	0,07	0,39	5,4
— , écorce (1/3 moyen)	9,16	1,88	0,22	2,41	11,7
— , bois (1/3 —)	9,83	1,27	0,06	0,62	4,8
— , écorce (1/3 supérieur)	11,27	1,75	0,34	3,10	19,9
— , bois (1/3 —)	8,66	0,87	0,05	0,64	6,4
Rameaux	8,67	1,48	0,25	2,95	17,3
Feuille N° 1 (la plus vieille)	6,36	2,25	0,55	8,60	24,3
— N° 5 (du milieu)	6,70	1,76	0,52	7,80	25,9
— N° 10 (la plus jeune)	10,21	1,80	0,87	8,55	48,4
Fleurs, calices	12,70	2,04	0,87	6,87	42,7
— , corolles	10,00	0,92	0,21	2,18	23,5
— , ovaires et pistils	14,32	1,80	0,49	3,41	27,3
— , étamines	18,42	1,88	0,76	4,17	40,9
— , pédoncules	13,04	2,19	0,55	4,20	25,0
Fruits, capsules	79,42	9,30	4,07	5,15	43,9
— , graines	86,66	3,85	4,91	5,65	127,7

Lys du Japon (Lilium lancefolium rubrum).

Tous les dosages ont été effectués sur les organes réunies de deux pieds récoltés au moment de la floraison.

	Matière sèche	Cendres	Mn en mgr. p. 100 gr. de : Matière fraîche	Matière sèche	Cendres
Racines	7,83	1,02	0,18	2,32	17,8
Bulbe	20,65	0,93	0,22	1,08	24,5
Tige, partie enterrée	11,89	0,78	0,11	0,91	13,9
— , partie aérienne (1/3 infér.)	14,55	0,77	0,07	0,48	9,1
— , — — (1/3 moyen)	18,10	0,82	0,04	0,24	5,4
— , — — (1/3 supér.)	18,34	1,06	0,07	0,40	7,0
Feuilles, ensemble	12,66	1,46	0,37	2,90	25,1
Fleurs, périanthes	9,66	0,85	0,15	1,59	18,1
— , ovaires	12,75	1,67	0,38	3,04	23,2
— , styles et stigmates	11,47	1,93	0,25	2,13	12,6
— , anthères	25,38	2,32	0,46	1,81	19,8
— , filets	7,84	0,90	0,04	0,57	4,8
— , pédoncules	16,63	1,35	0,16	0,95	11,7

RECHERCHES PHYSICO-CHIMIQUES
SUR LES GAZ LIQUÉFIÉS[1]

Conférence faite devant la Société Chimique de France (Strasbourg, 8 mai 1920; Paris, 9 décembre 1921)

Par M. Georges BAUME

I. — Considérations générales.

Messieurs,

Le mot de Chimie physique évoque immédiatement la notion de mesures, de détermination de masses, de température, de pressions, etc., faites sur des corps aussi purs et dans des conditions aussi précises que possible, — toutes opérations qui semblent à priori incomparablement plus délicates lorsqu'on opère sur des gaz liquéfiés que dans le cas où l'on a affaire à des liqueurs ordinaires.

Or, je voudrais qu'à la fin de mon exposé vous fussiez convaincus que, si les recherches sur les gaz liquéfiés peuvent présenter quelque intérêt pour le développement de nos connaissances, elles sont en tout cas susceptibles d'être réalisées à l'heure actuelle dans des conditions d'extrême simplicité.

Le grand ennemi, dans ces recherches, c'est l'atmosphère ambiante : c'est la « fuite de gaz », lorsque celui-ci se trouve à une pression supérieure à la pression atmosphérique ; c'est la

(1) La plus grande partie des expériences faisant l'objet du présent exposé a été exécutée dans les laboratoires de mon Maître, Philippe Guye, à Genève ; c'est grâce à son affectueux et très bienveillant intérêt, à sa très large hospitalité, et à mes excellents collaborateurs Perrot, Panfil, Germann, Georgitses, Borowski et Tykocyner que je dois d'avoir pu réaliser cette étude d'ensemble sur l'analyse thermique des systèmes volatils.

rentrée d'air, lorsqu'on opère à basse pression. La moindre trace d'air s'oppose, en effet, aux condensations normales du gaz ou du système gazeux étudié, fausse les lectures de pression ; elle enlève, en un mot, toute valeur quantitative aux résultats de l'expérience. — De telles recherches nécessitent donc des dispositifs véritablement étanches ; et ce n'est que lorsque les chimistes ont remplacé les ligatures classiques en caoutchouc par la soudure autogène du verre qu'ils sont parvenus à réaliser couramment des appareils d'où toute trace d'air a pu être éliminée (1).

C'est pourquoi, dans toutes les expériences dont je vais maintenant exposer les grandes lignes, tous les appareils dont nous avons fait usage ont été construits en verre soudé, et cela très simplement à l'aide du petit chalumeau à main dont l'usage vous est bien connu, et qu'il est extrêmement facile aujourd'hui de réaliser dans tous les laboratoires.

Avec une telle technique, l'étude physicochimique des gaz liquéfiés se simplifie considérablement ; il me reste à donner quelques arguments en faveur d'une telle étude.

Un premier avantage que l'on retire de l'étude des gaz liquéfiés est dû au fait que l'on opère sur des molécules très simples, — si bien que les études faites sur les gaz liquéfiés peuvent être considérées, pour un phénomène déterminé, comme les exemples élémentaires de ce phénomène.

Un autre intérêt de cette étude est le suivant : la plupart des gaz sont encore liquides à des températures où nos liquides habituels ont déjà pris l'état solide. Par suite du ralentissement des phénomènes chimiques lorsque la température s'abaisse, il devient souvent possible de saisir et d'étudier sur les gaz liquéfiés, — et ce d'une manière particulièrement favorable, — certains phénomènes que nous ne pouvons mettre en évidence, aux températures habituelles de l'expérimentation, sur les systèmes liquides ordinaires.

Voici, enfin un dernier argument qui me paraît l'un des plus importants en faveur d'une telle étude : nous exprimons couramment nos températures dans l'échelle absolue ou thermodynamique. Or, au zéro absolu, on admet que tout mouvement moléculaire s'arrête ; lorsque la température s'élève à partir de ce point, la matière s'anime, et les mouvements dont elle est le siège deviennent de plus en plus intenses à mesure que la tempé-

(1) Cf. Ph. Guye, *Arch. des Sc. Phys. et Nat.* (4), 1909, t. 27, p. 557.

rature s'élève. Les phénomènes qui sont liés à ces mouvements seront donc, toutes choses restant égales d'ailleurs, une fonction plus ou moins complexe de la température. Et si nous étudions l'évolution d'un tel phénomène précisément en fonction de la température, et que nous comparions les résultats obtenus à deux températures T et T', il est bien manifeste que, pour une valeur donnée du rapport $\frac{T}{T'}$, la différence T' — T sera d'autant plus petite que T' et T seront eux-mêmes moins élevés. La vérification des lois physicochimiques se présentera donc sous une forme particulièrement favorable, en raison de l'étendue de cette vérification pour une valeur déterminée de l'écart T — T', lorsque nous l'effectuerons aux basses températures, — c'est-à-dire sur les gaz liquéfiés.

II. — La technique des gaz liquéfiés.

A. — *Pesée des gaz liquéfiés.*

Lorsqu'on veut procéder à des recherches quantitatives sur les gaz liquéfiés, le premier problème qui se présente en général est la détermination exacte de la masse du gaz ou des gaz liquéfiés sur lesquels on opère. La pesée d'un gaz à l'état liquide, à la température ordinaire, nécessite des appareils à parois épaisses, donc fort lourds, et par suite, peu en rapport avec la limite de charge de nos balances de précision habituelles.

Voici comment nous avons pu, très aisément, tourner la difficulté (1) : supposons que nous ayons un ballon de volume connu, muni d'un bon robinet tenant le vide. Remplissons ce ballon, maintenu à température constante (à 0° par exemple), avec un gaz sous une pression P, voisine de la pression atmosphérique et lue sur un manomètre M *soudé* sur notre appareil (tout l'appareillage étant construit en verre soudé). En fermant le robinet du ballon, nous aurons enfermé dans ce dernier un poids parfaitement connu de gaz, si nous connaissons sa densité. Si, maintenant, nous mettons en relation notre ballon avec un tube T refroidi à une température où la pression du gaz étudié est très faible (l'air liquide suffit dans la plupart des cas), — tout le gaz contenu dans le ballon B se condensera en T (2). Si T est le tube laboratoire

(1) G. Baume, *C. R.*, 1909, t. 148, p. 1322.

(2) L'influence des espaces nuisibles (canalisations comprises entre le ballon et le tube laboratoire) peut être rendue rigoureusement nulle par des moyens très simples. Cf. G. Baume, *Journ. Chim. phys.*, 1911, t. 9, p. 273.

dans lequel s'effectueront les opérations que l'on s'est proposé de réaliser, on y aura introduit et condensé, par le moyen que je viens d'indiquer, une quantité parfaitement connue de gaz (à condition qu'aucune trace d'air ne se trouve dans l'appareil).

Il est bien évident qu'au lieu d'introduire un ballon complet de gaz, on pourra n'en condenser qu'une partie, — les portions condensées et non condensées étant toujours exactement connues par les indications du manomètre. De même, si l'on veut étudier les propriétés des mélanges de gaz liquéfiés, on pourra adjoindre à l'appareil d'autres dispositifs analogues à celui que nous venons de décrire, de manière à condenser en proportions connues, dans le mélange à étudier, un 2e, un 3e gaz dans les mêmes conditions que le premier.

Il est donc très aisé de condenser dans un appareil déterminé des quantités de gaz parfaitement connues, à condition de connaître la densité de ces gaz à la température du ballon B et à la pression atmosphérique, — et, de connaître en outre, dans le cas d'expériences précises, leur coefficient d'écart à la loi de Mariotte. — La connaissance de ces densités est même superflue dans l'étude des mélanges de gaz liquéfiés si, au lieu de rapporter les résultats aux concentrations pondérales, nous les exprimons en concentrations moléculaires : on sait, en effet, qu'au coefficient d'écart à la loi de Mariotte près, les concentrations moléculaires des gaz mis en présence sont proportionnelles à leur pression.

Toutefois, dans les cas où la connaissance exacte de la masse est nécessaire, celle de la densité des gaz s'impose.

B. — *Détermination de la densité d'un gaz. Obtention d'un gaz pur.*

Le principe de ces déterminations est bien connu : on pèse d'abord vide, puis plein du gaz à étudier, un ballon de volume connu. La différence des pesées, rapportée à 760 mm. à la latitude de 45° et au niveau de la mer, donne la densité absolue du gaz; si l'on opère à 0°, on aura ainsi le poids du litre normal (1).

Pour fixer les idées, je rappellerai très sommairement la méthode de Ph. A. Guye pour la détermination de la densité des gaz; c'est cette méthode que j'ai employée, à Genève même, pour

(1) Cf. Ph. A. Guye, *Arch. des Sc. Phys. et Nat.* (Genève) (4), 1907, t. 24, p. 34.

compléter les données numériques nécessaires pour mes recherches sur les gaz liquéfiés.

Le gaz doit être pur ; or, une trace d'air est susceptible de fausser complètement les mesures, surtout pour les gaz légers ou les gaz très denses : il est donc nécessaire d'opérer dans le vide. D'autre part, comme le gaz est rarement préparé à l'état de pureté, il y aura lieu de le purifier. Cette purification s'effectue

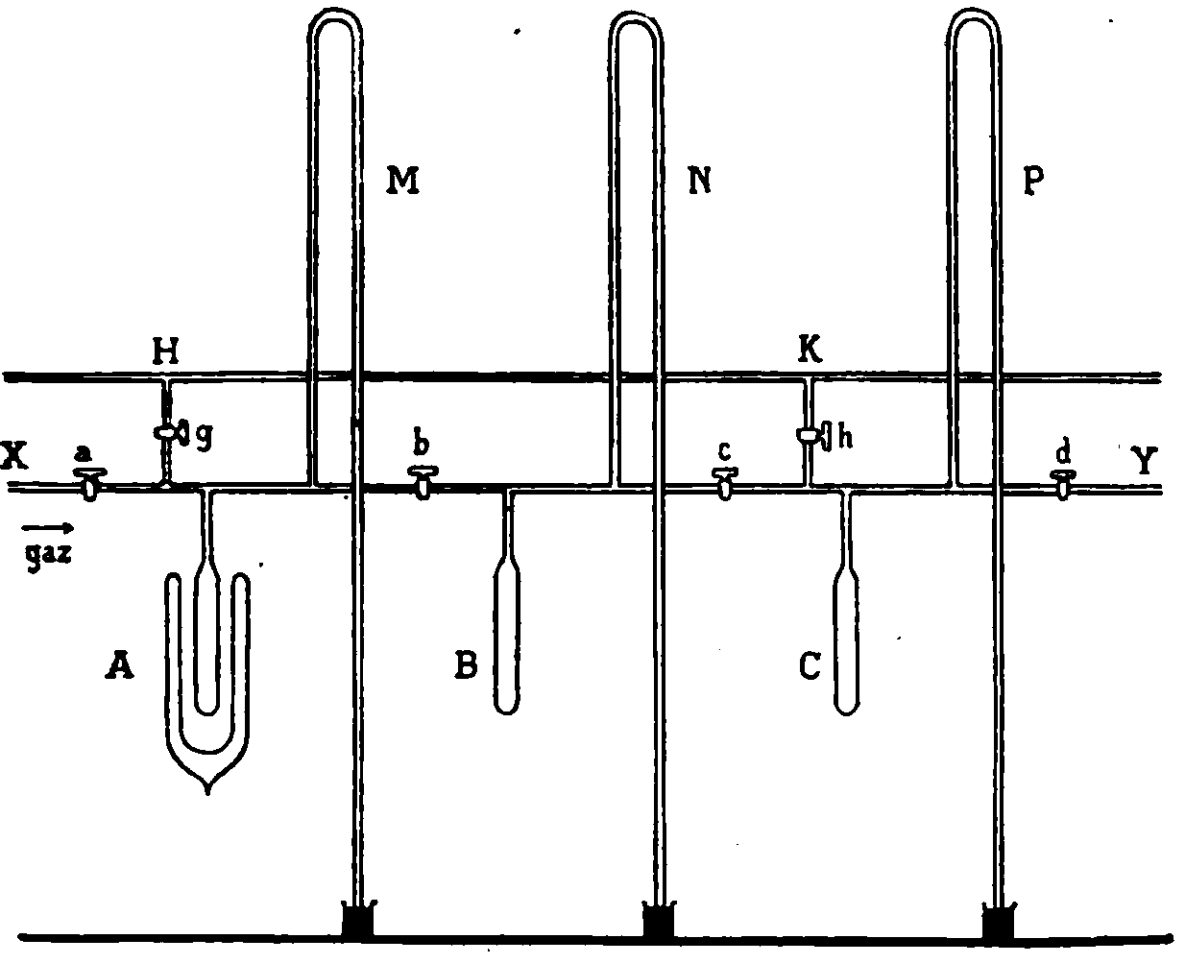


Fig. 1.

d'abord par des réactifs chimiques appropriés, puis par la *distillation fractionnée*, plus rarement par la *cristallisation fractionnée*.

Je n'insisterai pas sur la purification chimique : l'appareil utilisé pour cette purification doit être, bien entendu, entièrement construit en verre soudé. Quant à la purification physique par distillation, elle est très simple. L'appareil (*fig.* 1) étant entièrement vide d'air, le gaz, après purification chimique, est condensé dans une ampoule A, au moyen d'air liquide, par exemple. On procède ensuite au fractionnement de A dans une ampoule B, et ainsi de

suite (1). — La cristallisation fractionnée n'offre, elle non plus, aucune difficulté spéciale, à condition d'être réalisée dans des appareils entièrement en verre soudé (2).

Le gaz pur est ensuite introduit dans les ballons à densité, préalablement pesés vides d'air; ces ballons (*fig.* 2) sont réunis à l'appareil de production du gaz soit par des raccords de caoutchouc,

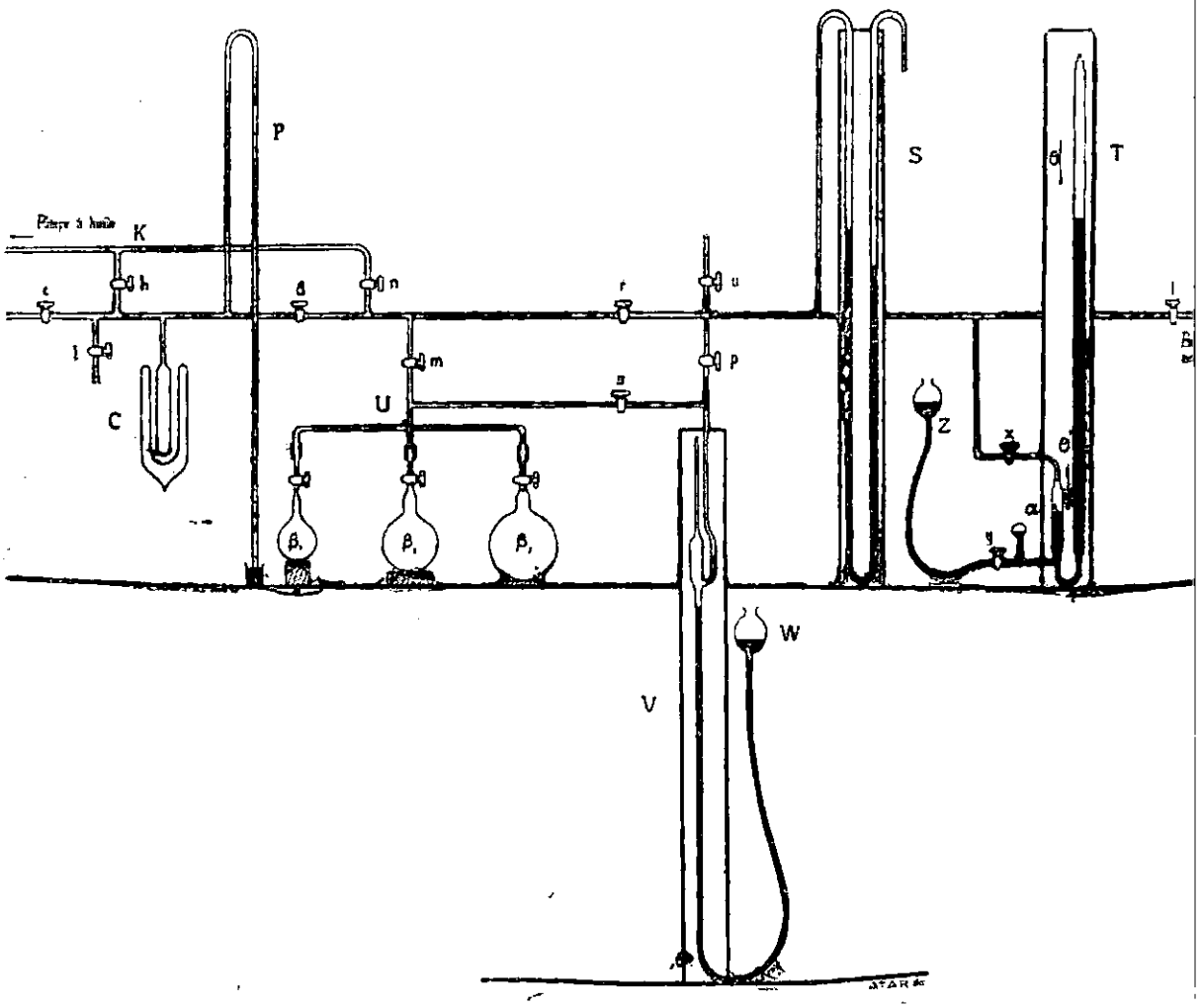


Fig. 2.

soit mieux par des joints plats en verre. Les ballons sont maintenus à température constante, au moyen de glace fondante, par exemple; — on mesure leur pression de remplissage avec un baromètre-manomètre joint à l'appareil. — Si les masses et les pressions sont déterminées à 1/10000 près, les densités le seront également avec cette précision.

(1) Cf. Ph. A. Guye, *Mém. Soc. Phys.* Genève, t. 35, p. 548 et suiv.; 1908. — G. Baume, *Journ. chim. Phys.*, 1908, t. 6, p. 8 et 55.

(2) Cf. Ph. A. Guye, *Arch. Soc. Phys. et nat.*, 1909 (4), t. 27, p. 557. — G. Baume et M. H. Robert, recherches inédites.

III. — Recherches expérimentales sur les gaz liquéfiés.

Nous sommes maintenant en possession de tous les éléments et de la technique nécessaires pour effectuer simplement un grand nombre d'opérations sur les gaz liquéfiés. Nous limiterons notre exposé aux quatre exemples suivants :

1° Analyse thermique des systèmes constitués par des gaz liquéfiés;

2° Détermination de poids atomiques (poids atomique du chlore);

3° Étude des systèmes gazeux attaquant le mercure (manomètre à parois élastiques);

4° Étude de certains systèmes chimiques en évolution (décomposition du bioxyde d'azote).

1°. — Analyse thermique des systèmes constitués par des gaz liquéfiés.

Nous nous bornerons ici à l'étude du cas simple que constituent les courbes de fusibilités (1).

A. — *Méthode expérimentale.*

L'appareil dont nous avons fait usage est représenté sur la

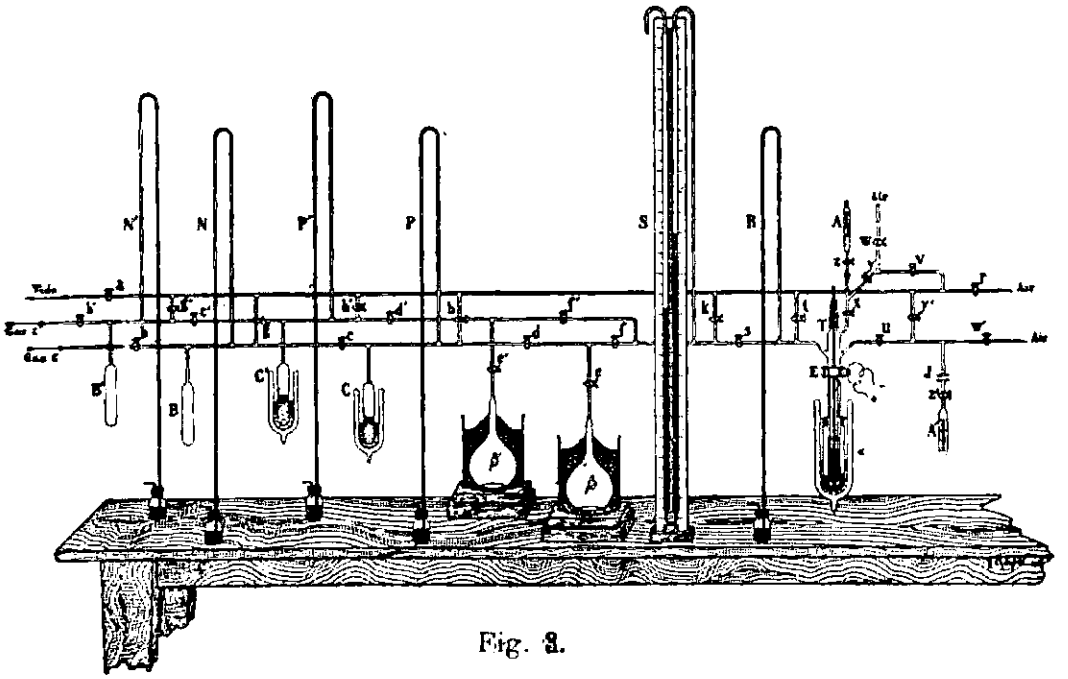


Fig. 3.

figure ci-jointe (*fig.* 3). Nous rappelons le principe de son fonctionnement, déjà indiqué plus haut :

(1) G. Baume, *Journ. chim. Phys.*, 1911 et 1914, passim.

On condense, au moyen d'air liquide, dans un tube cryoscopique A, contenant un agitateur électromagnétique E et un appareil thermométrique à basse température, les 2 gaz C et C'

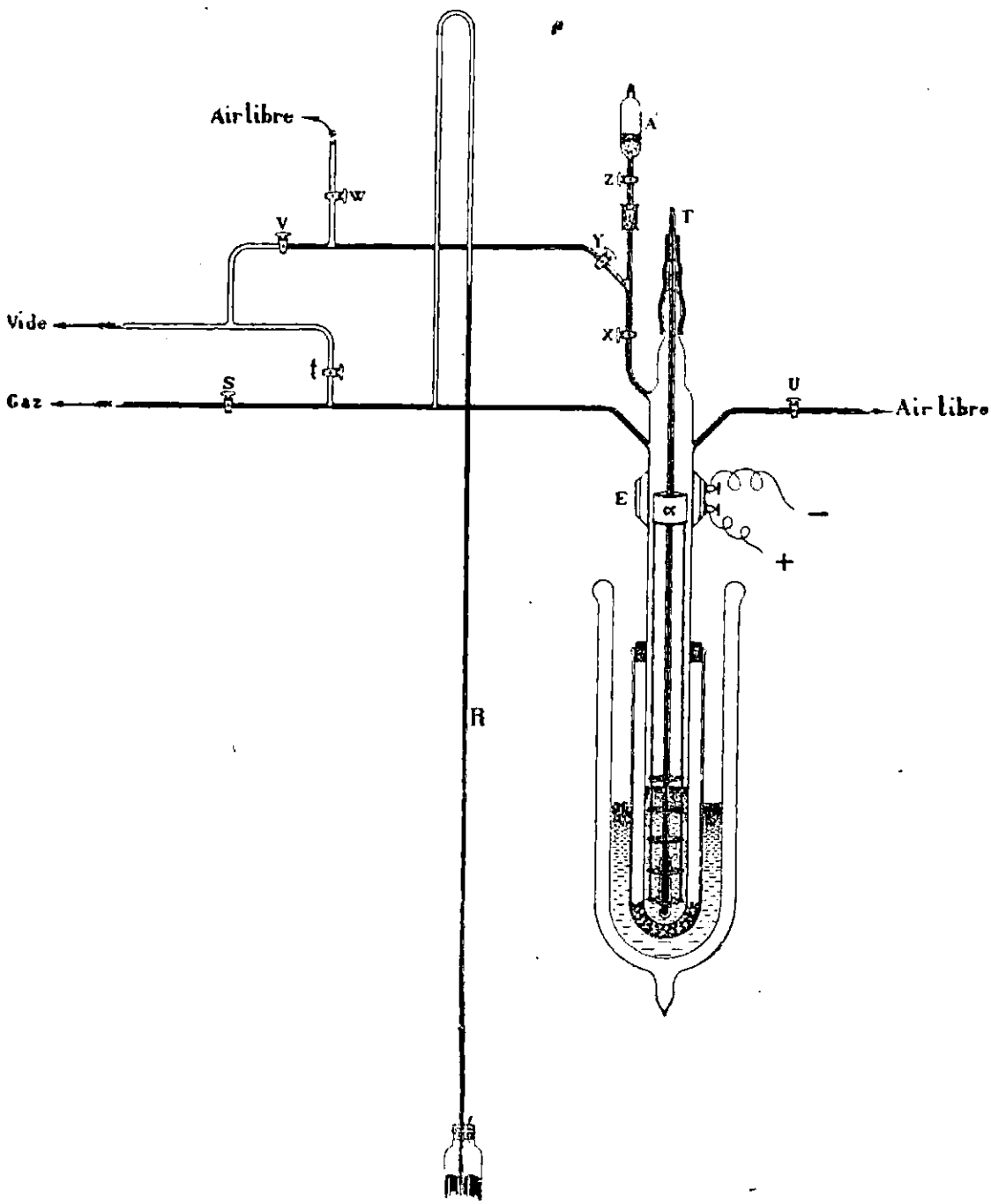


Fig. 3 *a*.

(mesurés à l'aide du manomètre S), contenus sous des pressions P et P' dans 2 ballons de même volume B et B', maintenus à la même température (0°); le nombre de molécules mises en présence est mesuré par la pression initiale des 2 gaz condensés (au coefficient de compressibilité près). Si un liquide doit intervenir

dans le phénomène, on introduit ce dernier dans le tube laboratoire, après pesée, à l'aide d'une éprouvette munie d'un ajutage conique parfaitement rodé (*fig.* 3 a), qui permet d'opérer sans aucune rentrée d'air (dont la présence s'opposerait à toute mesure).

Les gaz une fois condensés en A, les mesures sont conduites absolument comme des mesures cryoscopiques : l'action du réfrigérant (généralement de l'air liquide) est simplement tempérée par l'emploi d'un manchon de verre contenant quelques grains de chlorure de calcium : on évite ainsi tout dépôt de givre, dont la formation masquerait la vue du gaz liquéfié. On conçoit immédiatement que des additions systématiques de gaz permettront de construire, point par point, une courbe de fusibilité complète.

B. — *Résultats obtenus :*

a) *Solutions solides.* — Un premier résultat de nos recherches dans ce domaine, a été de reproduire tous les types de diagrammes de fusibilité indiqués par Bakhuis Roozeboom, — notamment le type qu'il a désigné sous le nom de *type* I^a caractéristique des solutions solides, — type dans lequel

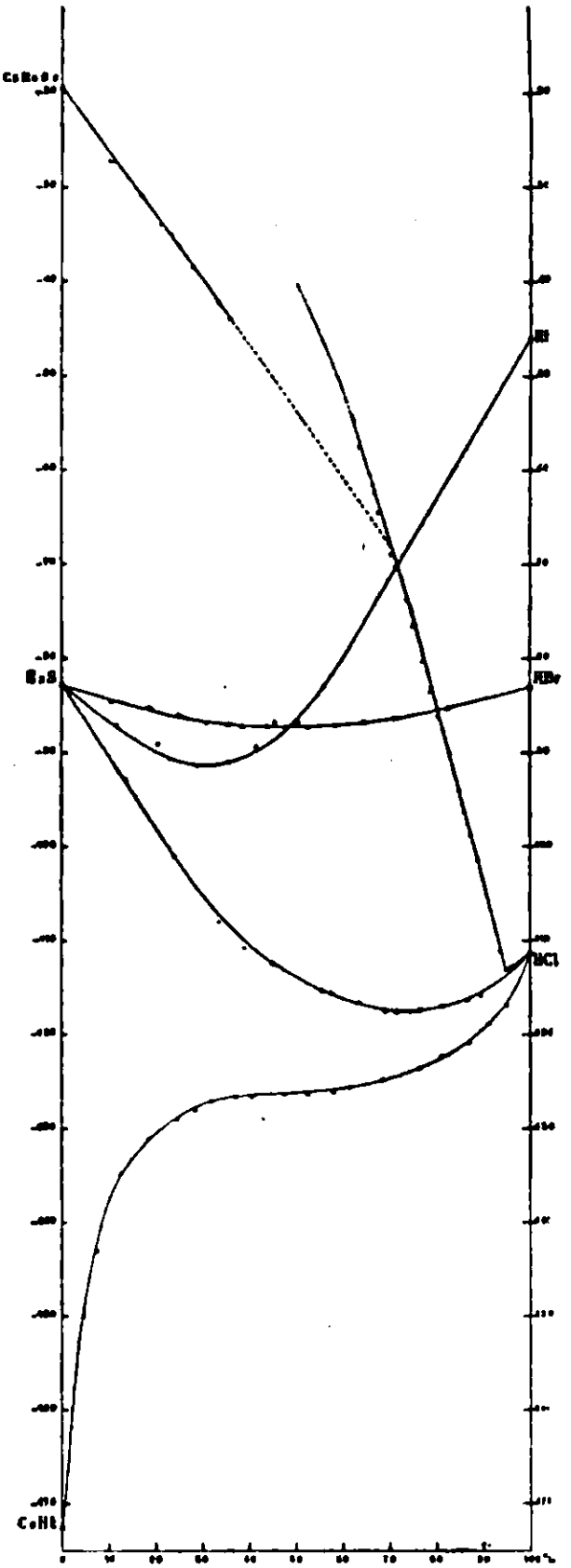


Fig. 4.

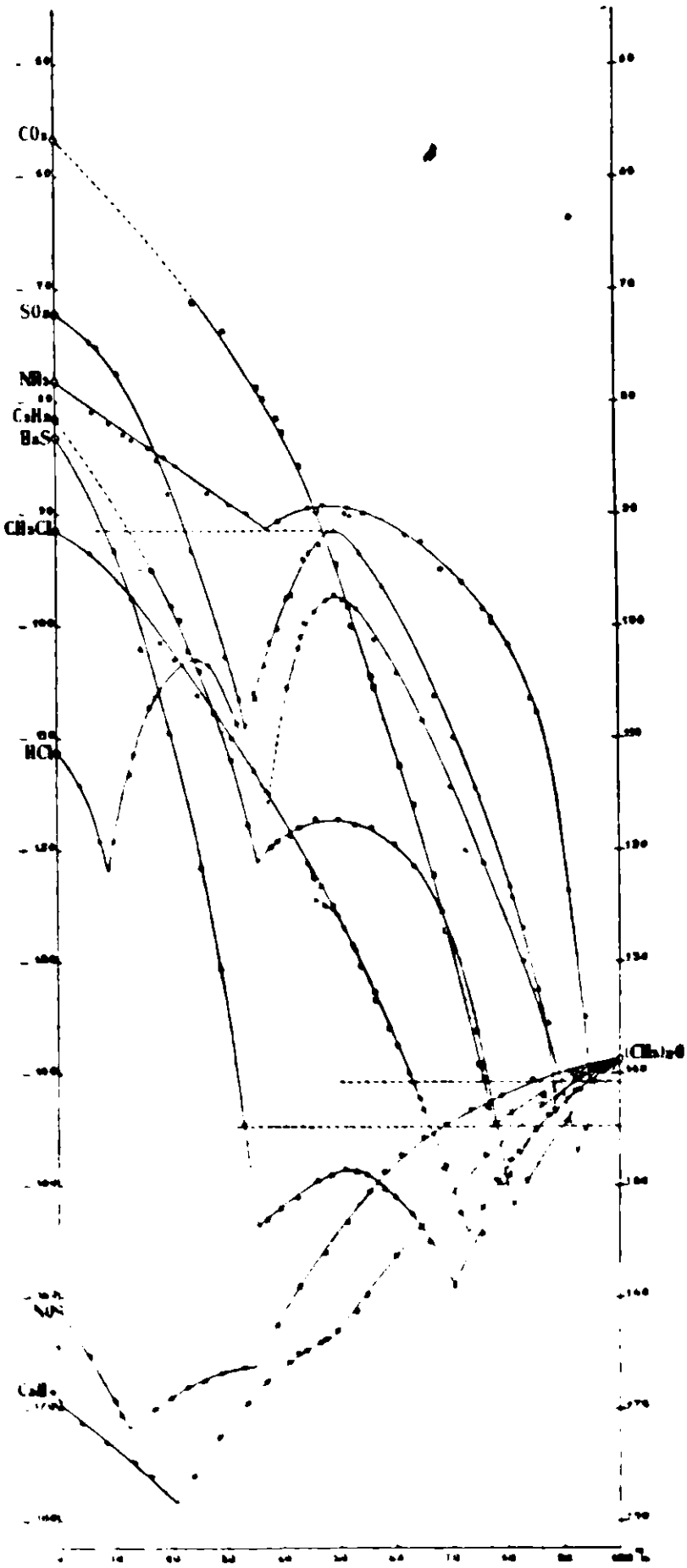


Fig. 5.

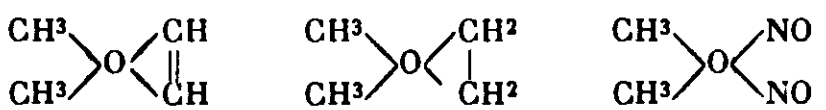
le maximum et le minimum de la courbe de fusibilité se confondent en un point d'inflexion à tangente horizontale; ce résultat a été obtenu avec le *système acide chlorhydrique-éthane* (1) (*fig.* 4).

b) *Combinaisons oxoniennes*; *hydrates de gaz.* — Beaucoup d'applications de l'analyse thermique sont fondées sur l'existence des combinaisons d'addition qu'elle permet de déceler : celles-ci sont caractérisées par un maximum de la courbe de fusibilité. Ces produits d'addition sont absolument comparables à ceux qui prennent naissance dans les alliages : leur existence, qui joue un rôle considérable dans un certain nombre de problèmes de la chimie générale, est naturellement liée à la notion de « valence » dans son sens presque classique, — notion qui a pu être précisée, grâce à l'analyse thermique, dans un certain nombre de cas élémentaires. L'un des plus connus est celui de « l'oxygène oxonien », qui a fait l'objet de nombreuses recherches depuis la découverte classique de Friedel. C'est ainsi que Guye, Wroczynski et Tsakalotos (2) ont pu étudier, par l'analyse thermique, un certain nombre de systèmes oxoniens particulièrement intéressants; de même, il nous a été possible, par la méthode dont je viens de donner le principe, d'étudier les oxoniens élémentaires à base d'oxyde de méthyle ou d'alcool méthylique (*fig.* 5).

Cette étude a montré, en premier lieu, que l'on ne peut pas considérer l'oxygène oxonien comme strictement basique, contrairement à l'idée généralement admise; $(CH^3)^2O$ et CH^3OH, considérés comme eaux substituées, peuvent revêtir dans leurs combinaisons le caractère tantôt acide, tantôt basique que possède l'eau elle-même, ainsi que le prouvent les combinaisons suivantes (*fig.* 5 et 6) :

$$HCl + H^2O \qquad HCl + CH^3OH \qquad HCl + (CH^3)^2O$$
$$NH^3 + H^2O \qquad NH^3 + CH^4OH \qquad NH^3 + (CH^3)^2O$$

Le rôle de la valence a été d'ailleurs nettement mis en évidence dans ce groupe de recherches par les résultats négatifs que nous avons obtenus avec les systèmes tels que : $(CH^3)^2O$-CO^2, CH^3OH-CO^2, ainsi que par les combinaisons que forme $(CH^3)^2O$ avec les gaz C^2H^2, C^2H^4 et NO, parfaitement normales selon les conceptions actuelles :



(1) G. Baume et N. Georgitses, *C. R.*, 1912, t. 154, p. 650.
(2) *Journ. chim. Phys.*, 1910, passim.

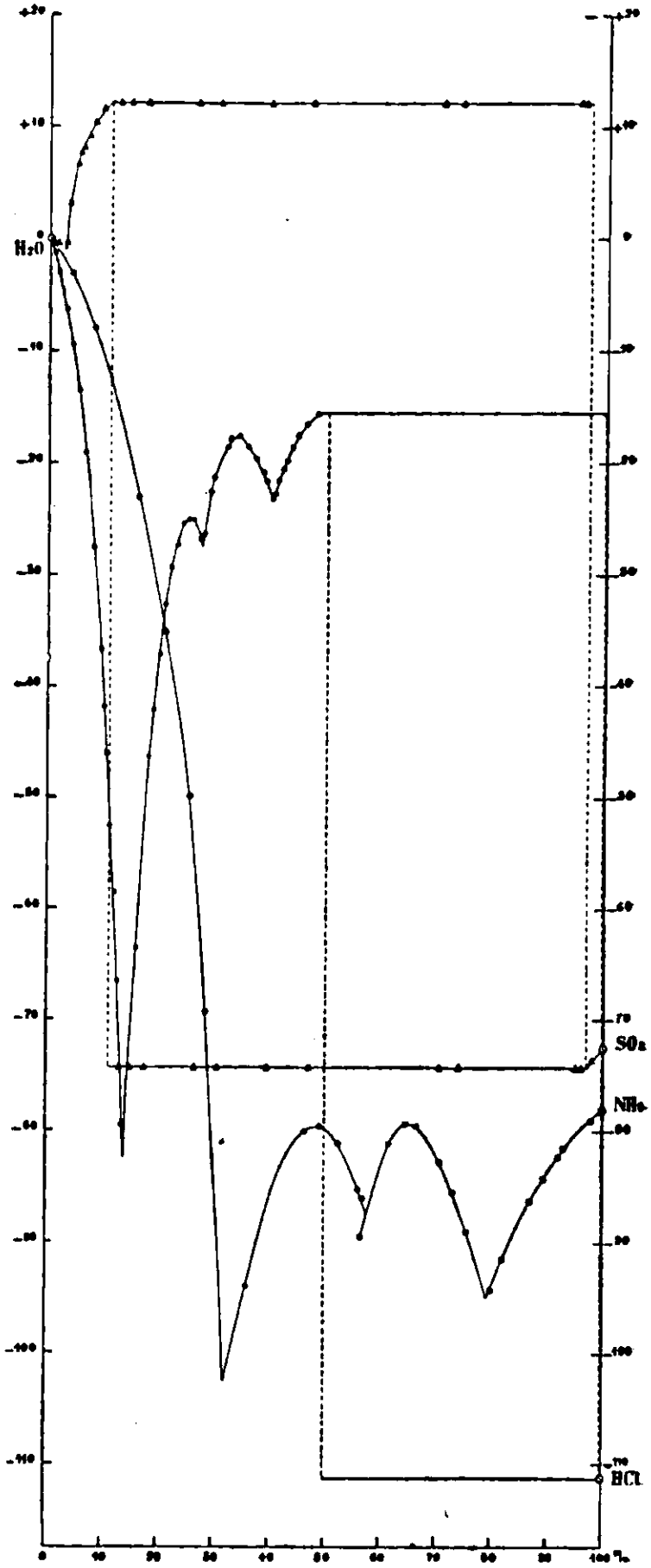


Fig. 6.

c) *Mécanisme de la réaction chimique.* — Peu d'applications chimiques de l'analyse thermique présentent l'intérêt que possède l'étude du mécanisme de la réaction chimique. Kékulé, puis van t' Holf ont admis que toute réaction dite de « substitution » devait être précédée de la formation d'un produit d'addition entre les substances réagissantes. C'est par suite de la formation de ces produits intermédiaires que les formules de la cinétique chimique ne sont applicables à une réaction, qu'après une période d'induction plus ou moins prolongée précédant l'état de régime, seul accessible aux interprétations simples de la mécanique chimique.

L'existence de ces combinaisons d'addition permet aussi de trouver aisément certaines raisons du désaccord apparent entre l'ordre prévu et l'ordre expérimental de certaines réactions, principalement dans le cas où la combinaison d'addition se forme avec une vitesse très grande : la vitesse de réaction mesurée est alors la vitesse de décomposition de cette combinaison.

C'est à Ph. A. Guye que l'on doit d'avoir attiré l'attention des chercheurs sur la possibilité de déceler, à la limite inférieure, souvent très basse, de l'état liquide, — par les méthodes de l'analyse thermique, — l'existence de ces combinaisons intermédiaires, nécessairement peu stables, puisqu'elles doivent se décomposer aisément dans les conditions même où elles ont pu prendre naissance (1). Il a été ainsi possible de donner une base sûre aux théories modernes sur le mécanisme des réactions de substitution qui admettent, dans tout système susceptible de donner de semblables réactions, l'existence de trois zones bien distinctes : « *zone d'indifférence* » à basse température, — puis, à température plus élevée, « *zone d'addition* », et enfin « *zone de substitution* ». — Les théories statistiques nous ont, d'ailleurs, permis d'établir que, dans tout système de ce genre, il existait un intervalle de température ù il y avait juxtaposition des phénomènes d'addition et de substitution, condition indispensable pour qu'il y ait réaction (2).

On a déjà pu caractériser et isoler un certain nombre de ces produits intermédiaires (3); l'étude des systèmes gazeux nous a permis de déceler l'existence de ces produits dans les réactions élémentaires de la chimie organique (formation des amines, des

(1) Ph. A. Guye, *Journ. chim. Phys.*, 1910, t. 8, p. 119.
(2) G. Baume, *C. R.*, 1913, t. 157, p. 774; 1914 (4), t. 158, p. 1177.
(3) Ph. A. Guye, *loc. cit.*; Menschutkin, *Journ. chim. Phys.*, 1911, passim; — Reddelien, *Annalen*, 1912, t. 338, p. 165.

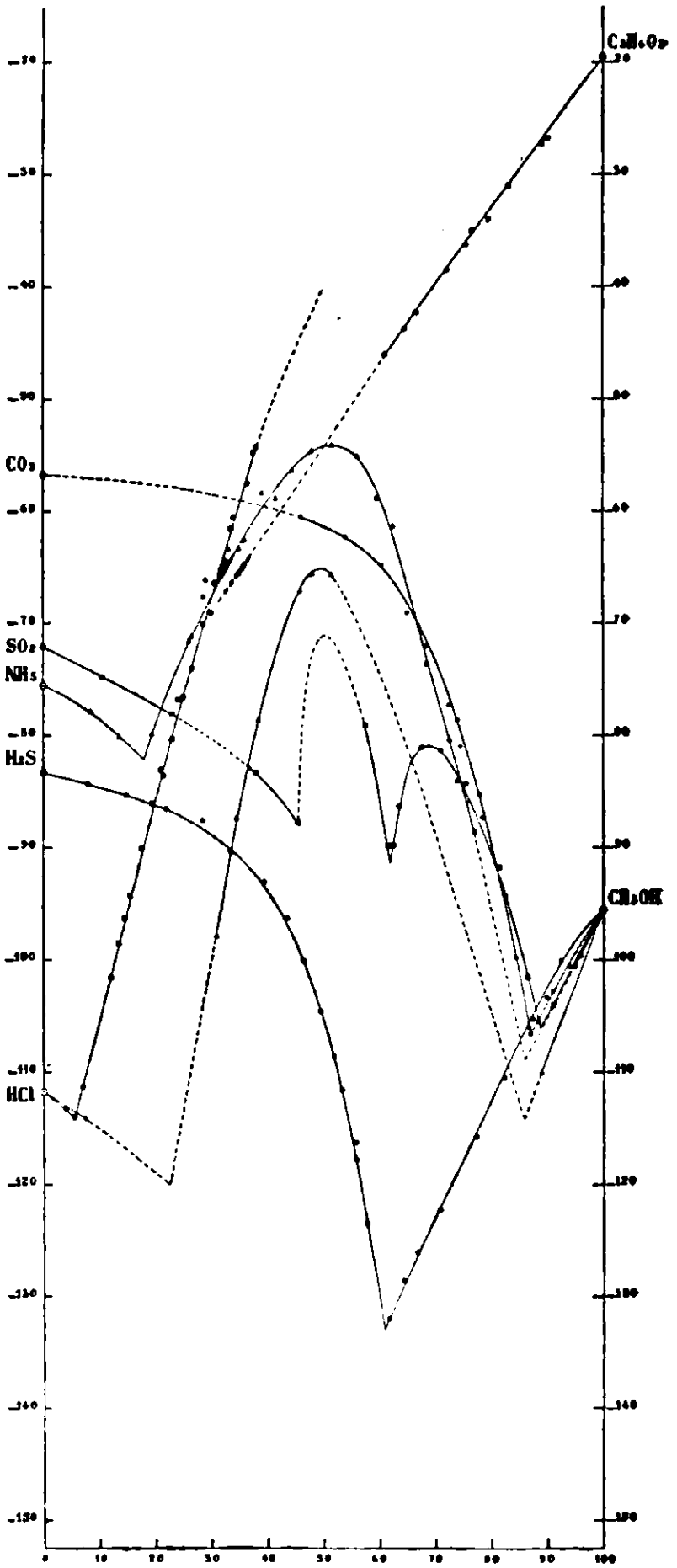


Fig. 7.

dérivés halogénés des alcools, des chlorures d'acides, des éthers (1) (*fig.* 7).

d) *Vitrification.* — C'est dans l'étude des systèmes fournissant des combinaisons d'addition que se présente le plus souvent l'une des circonstances qui limitent les applications de l'analyse thermique, à savoir la formation de mélanges très visqueux, donnant par refroidissement de véritables « verres » incristallisables, comparables aux verres silicatés.

Guye, Wroczynski et Tsakalotos ont constaté ce phénomène dans plusieurs systèmes liquides se congelant à basse température; nous l'avons observé très nettement avec certains mélanges de gaz liquéfiés. On peut, même dans ce dernier cas, suivre aisément les divers stades de la formation de ces verres, qui ne sont, en fin de compte, que des liquides infiniment visqueux : augmentation progressive de la viscosité, arrêt de l'agitateur dans la masse vitrifiée, enfin bris de celle-ci avec production de verres craquelés, dès que l'élasticité du système n'est plus suffisante pour maintenir l'homogénéité de la masse : le système $(CH^3)^2O$-HCl est un de ceux qui présentent le phénomène avec le plus de netteté. La formation de ces verres rend parfois les recherches expérimentales assez pénibles, car le tube-laboratoire devient fréquemment solidaire de la masse vitreuse qu'il renferme et se fend au moment où celle-ci se brise par retrait.

e) *Catalyse.* — L'absence de maximum dans une courbe de fusibilité n'exclut pas la possibilité, pour certains systèmes, de donner une réaction de substitution à température plus élevée, car la limite inférieure de l'état liquide peut être comprise dans la « zone d'indifférence » du système, dont l'étendue est parfois considérable. Or, le rôle des « catalyseurs » est précisément de diminuer l'étendue de cette zone et d'abaisser la limite supérieure de la zone d'addition; mais tandis que les uns agissent chimiquement, l'action des autres parait être essentiellement physique.

Le rôle des « catalyseurs physiques » (corps poreux, systèmes condensants) revient à élever artificiellement et localement la pression (concentration) ou la température d'un système et à réaliser, par suite, un état de choses qu'une élévation de température ou de pression seule permettrait d'obtenir sans leur intervention. Il n'en est pas de même des « catalyseurs chimiques », qui doivent, selon les idées de Bredig et de Guye, former une combinaison d'addition avec les substances dont ils facilitent ou

(1) Cf. G. Baume, *Journ. chim. Phys.*, 1914, t. 14, passim.

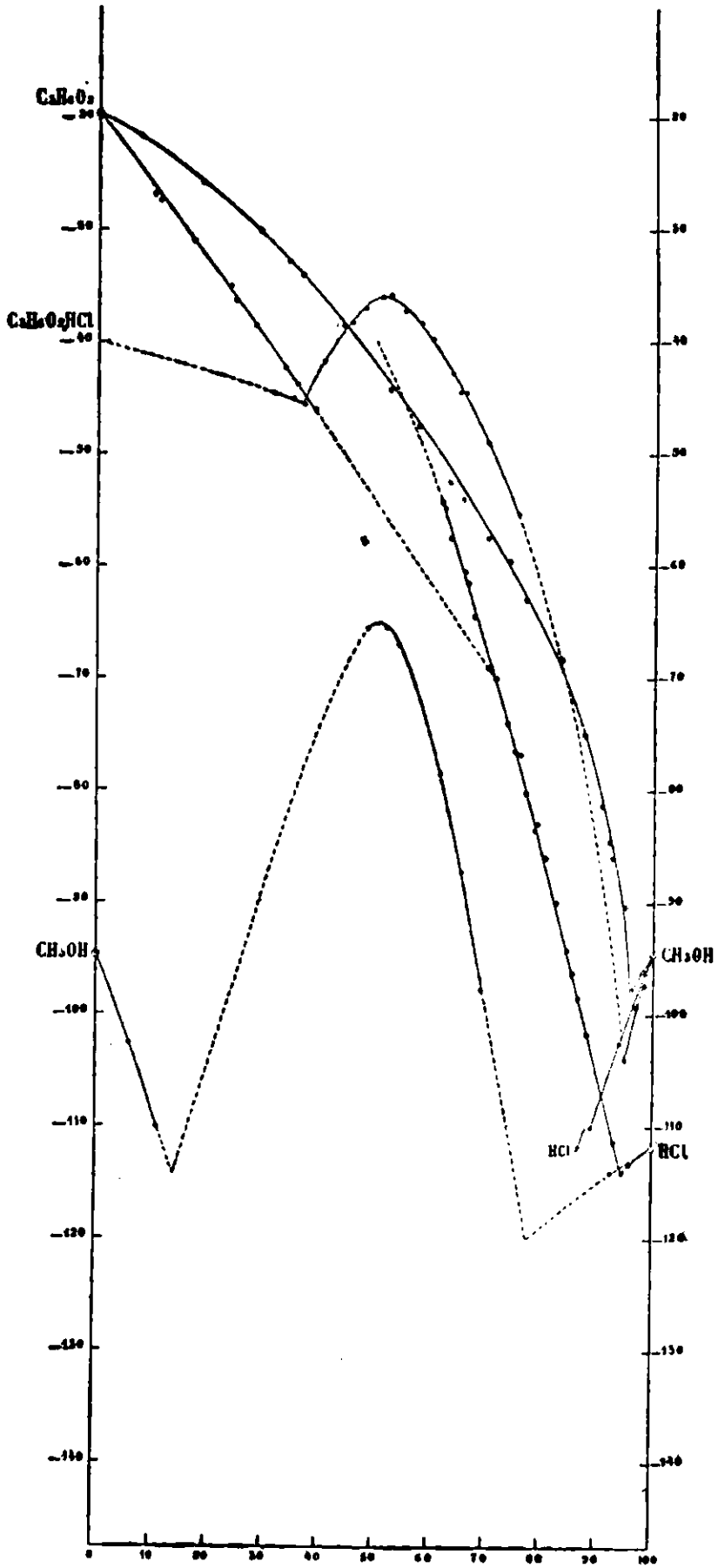


Fig. 8.

provoquent la réaction. Le processus de la catalyse chimique permet, par suite, d'aborder son étude par les méthodes de l'analyse thermique, — le maximum de la courbe de fusibilité caractérisant le composé intermédiaire ainsi formé ; les recherches que nous avons effectuées avec la collaboration de M. Pamfil sur le mécanisme de l'estérification me paraissent l'un des exemples les plus simples de cet ordre de phénomènes (1) (*fig.* 8).

L'analyse thermique nous a montré que la courbe de fusibilité du système « acide propionique-alcool méthylique » est parfaite-

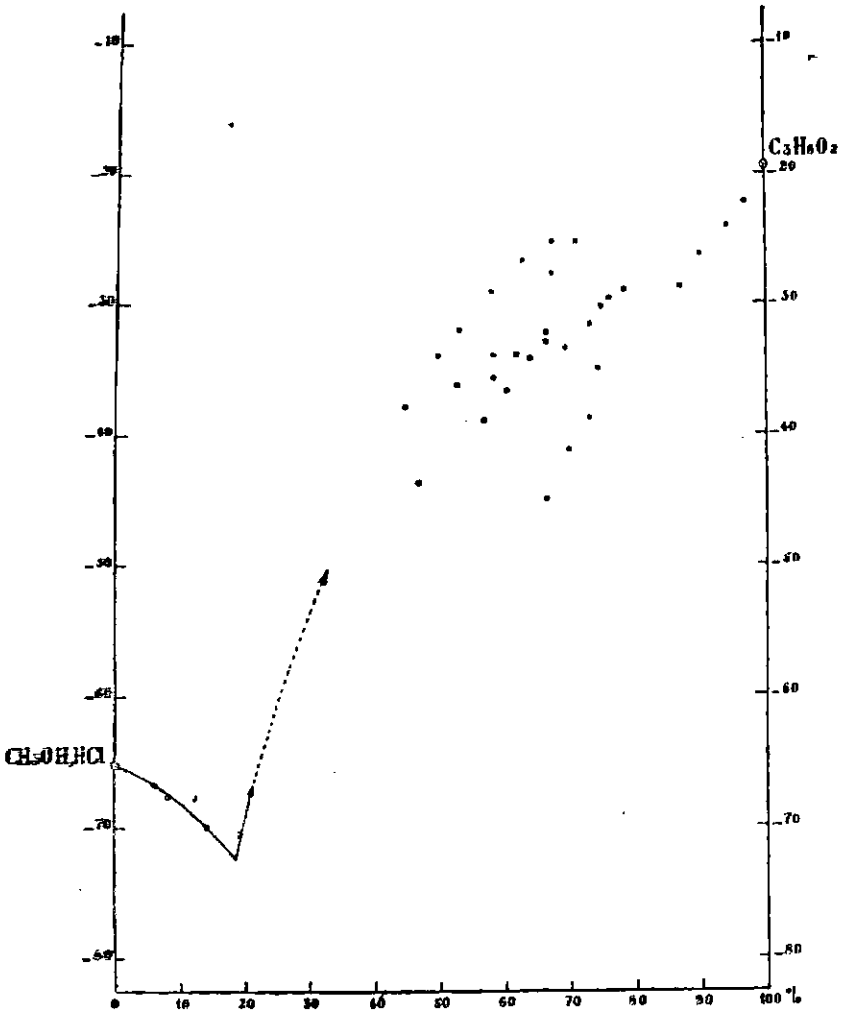


Fig. 9.

ment normale, avec un seul eutectique et sans maximum. D'autre part, l'acide propionique et l'alcool méthylique forment, avec l'acide chlorhydrique, des combinaisons de la forme :

$$C^2H^5.CO^2H + HCl \qquad CH^3OH + HCl$$

En introduisant dans un tube cryoscopique une quantité connue

(1) G. Baume et G. Pamfil, *C. R.*, 1912, t. 155, p. 426.

de la combinaison $C^2H^5.CO^2H + HCl$ et en lui ajoutant des quantités croissantes, également connues, d'alcool méthylique, on peut établir la courbe de fusibilité du système :

$$(C^2H^5.CO^2 + HCl) - CH^3OH$$

qui présente un maximum très net, caractérisant la combinaison triple :

$$C^2H^5.CO^2H + HCl + CH^3OH$$

Cette combinaison constitue le premier stade de la formation des esters.

En partant, au contraire, du composé $CH^3OH + HCl$ et en l'additionnant de quantités croissantes d'acide propionique, on constate que la température de solidification commençante d'un mélange donné varie très rapidement au cours de mesures successives. Ces résultats confirment, par voie physicochimique, nos essais directs, qui ont permis de constater la formation de propionate de méthyle dans les conditions mêmes de ces expériences : celles-ci se trouvent, par suite, situées dans la *zone de substitution* (*fig. 9*). L'étude de l'estérification permet ainsi de réaliser sur le même exemple les trois états d'un système chimique : « indifférence, addition, substitution ».

2° Détermination de poids atomiques : poids atomique du chlore.

L'ensemble des résultats précédents a pu être obtenu avec une telle sécurité expérimentale qu'il nous a paru possible d'appliquer cette méthode de travail à la détermination de certains poids atomiques de précision.

Chaque année un certain nombre de poids atomique font l'objet de nouvelles déterminations : en 1912, — époque à laquelle remontent ces expériences, — le poids atomique du chlore étant à l'ordre du jour, nous avons pensé, avec mon ami et collaborateur F. L. Perrot, que nous pourrions arriver très vite à une valeur satisfaisante de cette constante, en combinant à une quantité connue de gaz ammoniac liquéfié pur, une quantité également connue d'acide chlorhydrique pur (1). L'appareil que nous avons utilisé, entièrement construit en verre soudé et tenant parfaitement le vide, comprenait (*fig. 10*) :

1° Les systèmes générateurs et purificateurs (A B C, A'B'C') des gaz employés ;

(1) G. Baume et F. L. Perrot *Arch. des Sc. phys. et nat.*, Genève, 1911 (4), t. 32, p. 249; *C. R.*, 1912, t. 155, p. 461.

2° Un réservoir de grande capacité (10 litres), dans lequel l'acide chlorhydrique est conservé à l'état gazeux sous une pression un peu supérieure à une atmosphère ;

3° Un tube laboratoire en verre épais T, muni d'un robinet tenant parfaitement le vide avec pince de serrage pouvant résister

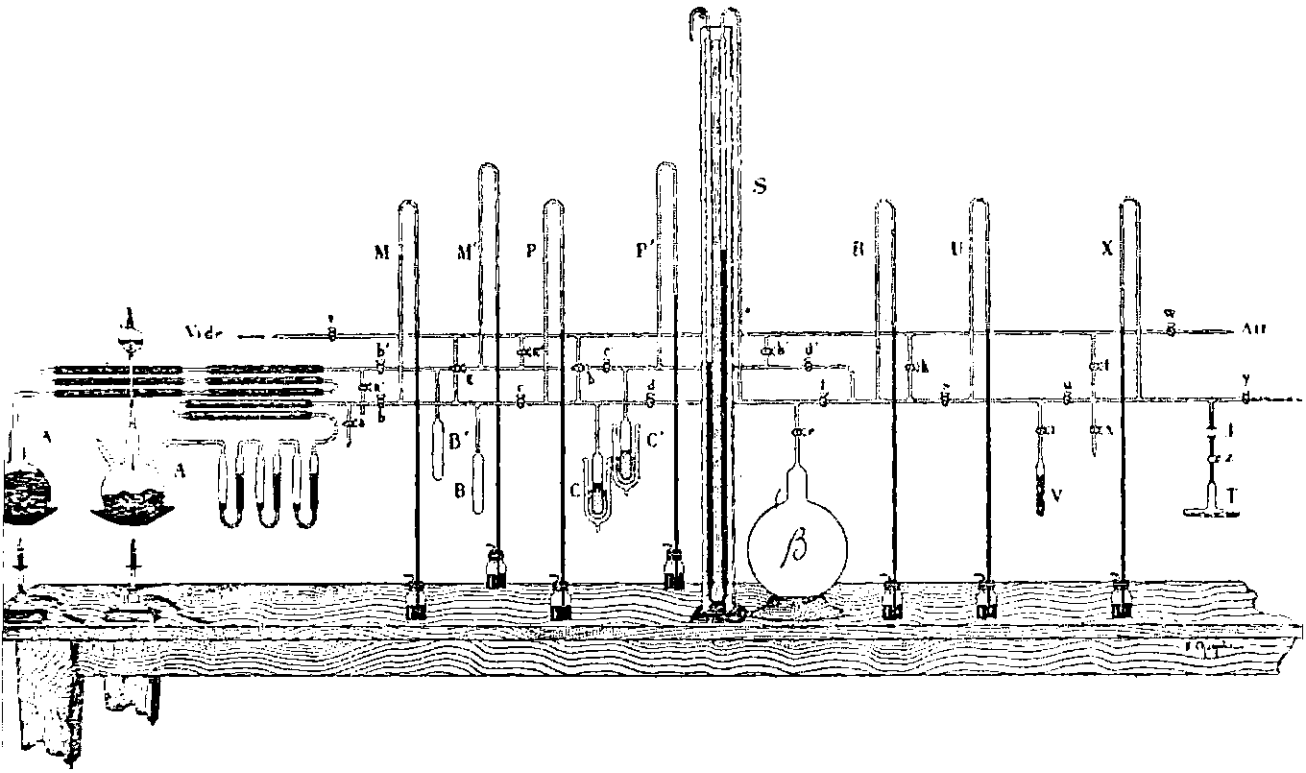


Fig. 10.

à des pressions supérieures à 10 atmosphères ; ce tube porte un joint plat J, permettant de le réunir au reste de l'appareil ou de l'en séparer aisément (*fig. 11*).

Des pesées convenables du tube T, d'abord vide, puis avec une certaine quantité d'ammoniac liquide (2 à 3 grammes), puis après addition d'acide chlorhydrique (1 à 2 grammes) et enfin après élimination de l'excès d'ammoniac, permettent de calculer aisément la valeur du rapport $HCl : NH^3$. On en déduit la valeur du poids atomique du chlore, rapporté à l'azote et à l'hydrogène.

La réaction $NH^3 + HCl$ dégageant une forte quantité de chaleur, nos expériences se sont divisées en deux catégories : celles où l'appareil a fait explosion et celles qui ont réussi. La moyenne des résultats fournis par cette dernière catégorie conduit à $Cl = 35.462$, qui ne diffère que de 1/17700 de la valeur (35.460) actuellement admise par les tables internationales de poids atomiques.

J'ai grand plaisir à rappeler ici que mon collègue et ami Wourtzel est arrivé à réaliser, à la même époque, deux synthèses quantitatives très remarquables : d'abord celle du peroxyde

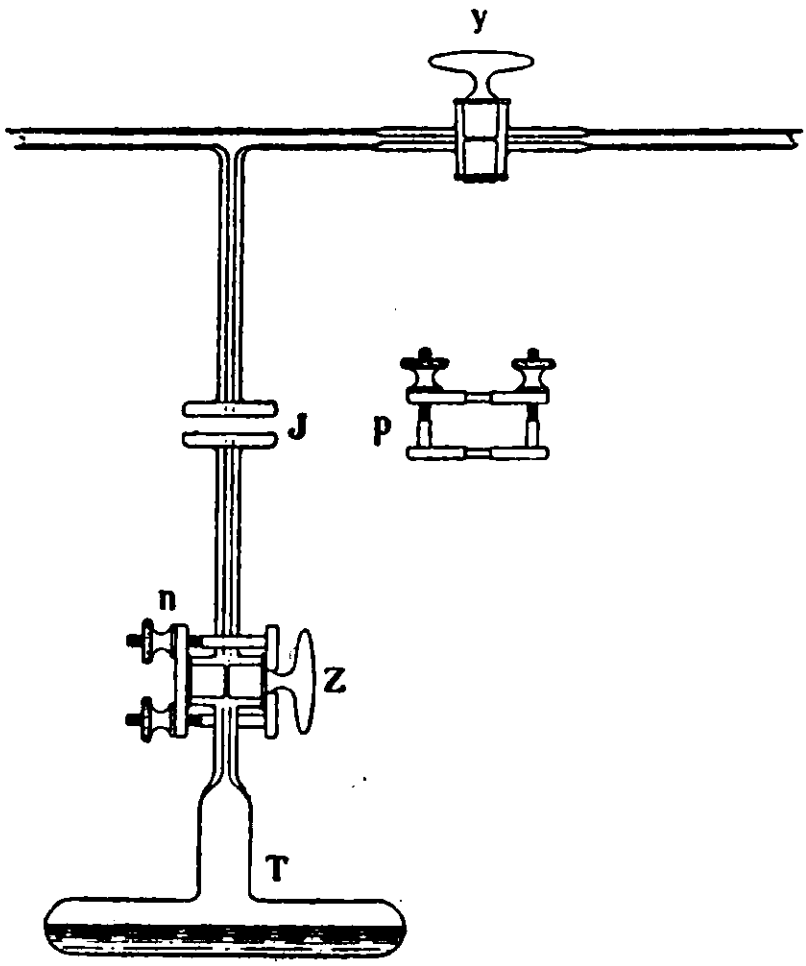


Fig. 11.

d'azote, — qui l'a conduit à la valeur N = 14.007 pour le poids atomique de l'azote —, puis celle du chlorure de nitrosyle qui lui a donné exactement le nombre 35.460 comme poids atomique ou chlore (1).

On voit immédiatement par cet exemple que le tube-laboratoire peut recevoir les destinations et les formes les plus variées ; cet appareil peut être un tube de Cailletet, ou un tube de S. Young, comme l'a fait mon collègue et ami Cardoso pour ses belles études sur les éléments critiques, tensions et densités orthobares des corps très volatils, — études qu'il a poussées jusqu'à l'oxygène,

(1) E. Wourtzel, *C. R.*, 1912, t. **154**, **155**, p. 345.

azote et l'oxyde de carbone (1) ; il peut être un appareil électrochimique (2), un dispositif viscosimétrique (3), etc.

3° Étude des systèmes gazeux attaquant le mercure : manomètre a parois élastiques.

A de très rares exceptions près (4), on n'a pu, jusqu'à présent, étendre l'étude physicochimique des gaz et systèmes gazeux aux corps qui attaquent le mercure, par suite de l'impossibilité où l'on s'est trouvé, dans ce dernier cas, de déterminer les pressions d'une manière satisfaisante. Cette impossibilité est due au fait que les manomètres à parois minces en verre, en silice ou en métal inaltérable, proposés jusqu'à ce jour, fonctionnant selon le principe de Bourdon (Ladenburg, Johnson, Bodenstein, Scheffer et Treub, Pellaton, etc...) et généralement employés comme appareils de zéro, sont en général assez peu sensibles.

Nous avons pu, avec la col-

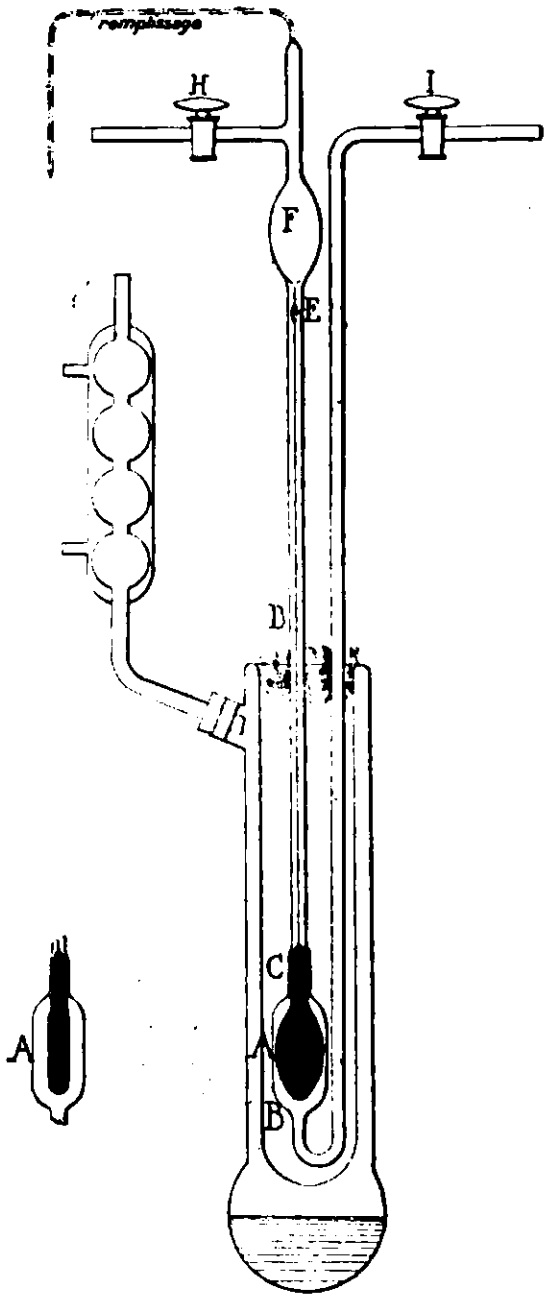


Fig. 2.

(1) E. Cardoso, *Journ. chim. Phys.*, 1912 à 1915, passim.

(2) Skossarewsky, *Journ. chim. Phys.*, 1914, t. 12.

(3) G. Baume, Recherches inédites. Pour beaucoup de ces recherches, il est indispensable d'employer des thermostats pour basses températures; celui qu'a étudié Cardoso est, à mon avis, de beaucoup le plus satisfaisant (Cf. Cardoso, *loc. cit.*).

(4) Parmi ces exceptions, il importe de citer tout particulièrement la belle étude du système $NO-Cl^2$ par Boubnoff et Guye (*J. chim. phys.*, 1911, t. 9), et la belle synthèse quantitative du chlorure de nitrosyle, rappelée plus haut, par Wourlzel.

laboration de mon ami M. H. Robert (1), étendre nos expériences aux gaz attaquant le mercure, en substituant aux manomètres à mercure habituels un autre « manomètre à mercure » presque aussi sensible et dont voici le principe (2) :

Le fonctionnement de cet appareil est fondé sur les variations de volume, sous l'action d'une pression extérieure, d'un réservoir aplati en verre mince A (volume optimum : 6 cc. environ), rempli de mercure et entouré d'une enveloppe B, où règne la pression à déterminer. Les variations de volume de A sont mesurées par le déplacement de la surface libre du mercure dans le tube capillaire D (diamètre optimum : $0^{mm},4$ environ), soudé au réservoir A (*fig.* 12).

Cet appareil présente une sensibilité comparable à celle d'un manomètre à mercure, dans des limites de pressions très étendues :

a) S'il est utilisé comme appareil de zéro, de manière à donner une très faible épaisseur aux parois de A ($0^{mm},3$ à $0^{mm},4$);

b) S'il est soustrait aux variations de températures par immersion dans un thermostat T convenablement réglé, dont il prend rapidement la température par l'intermédiaire de C.

Les déformations d'un tel appareil, placé *verticalement*, sont, à température constante et pour de petites variations de pression, proportionnelles à ces dernières. Il est à remarquer, à ce propos, qu'un calcul simple permet de déterminer *a priori* la sensibilité d'un tel appareil par le rapport :

$$\frac{N - N'}{N}$$

où figurent les hauteurs du mercure quand on place le réservoir horizontalement (N), puis verticalement (N') (3). Dans le cas de l'appareil que nous avons employé, nous avons trouvé :

$$N' = 193 \text{ mm.} \quad \text{et} \quad N = 305 \text{ mm.}; \quad \text{d'où} \quad S \text{ calculé} = 0{,}368$$

La moyenne de 35 déterminations expérimentales nous a donné 0,369.

Nous avons d'abord déterminé, à l'aide de cet appareil, la courbe de tension de vapeur de N^2O^4 pour en étudier le fonction-

(1) C'est l'affectueuse hospitalité de M. Nicolardot qui nous a permis de procéder aux expériences consignées dans le présent paragraphe.

(2) G. Baume et M. H. Robert, *C. R.*, 1919, t. 168, p. 1199.

(3) G. Baume et M. H. Robert, *loc. cit.*

nement (*fig.* 13), puis les courbes de fusibilité N^2O^4 — NO^3H et

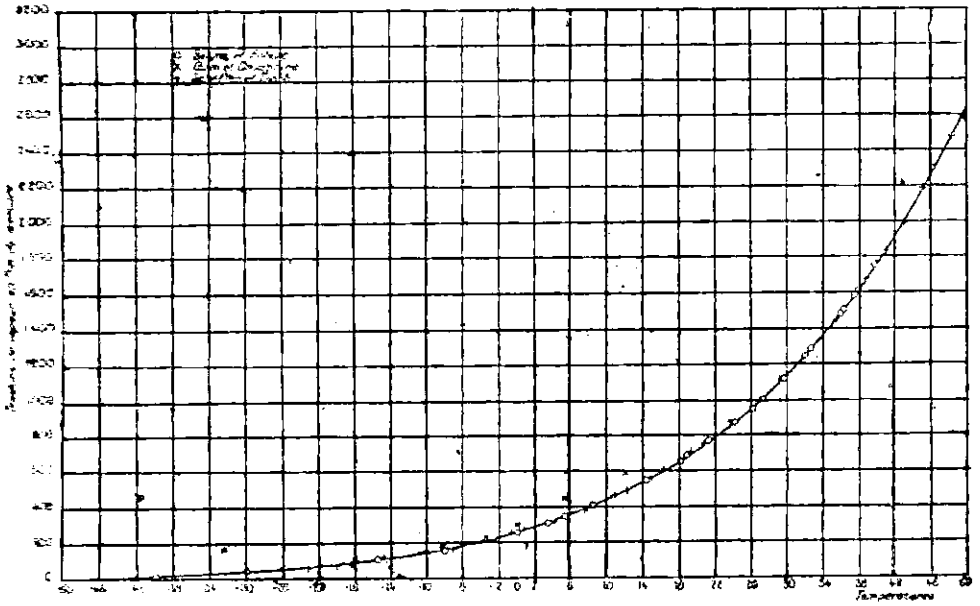


Fig. 13.

N^2O^4 — NO [cette dernière présente quelque intérêt pour l'étude des propriétés de N^2O^3], — et enfin les courbes de tensions de

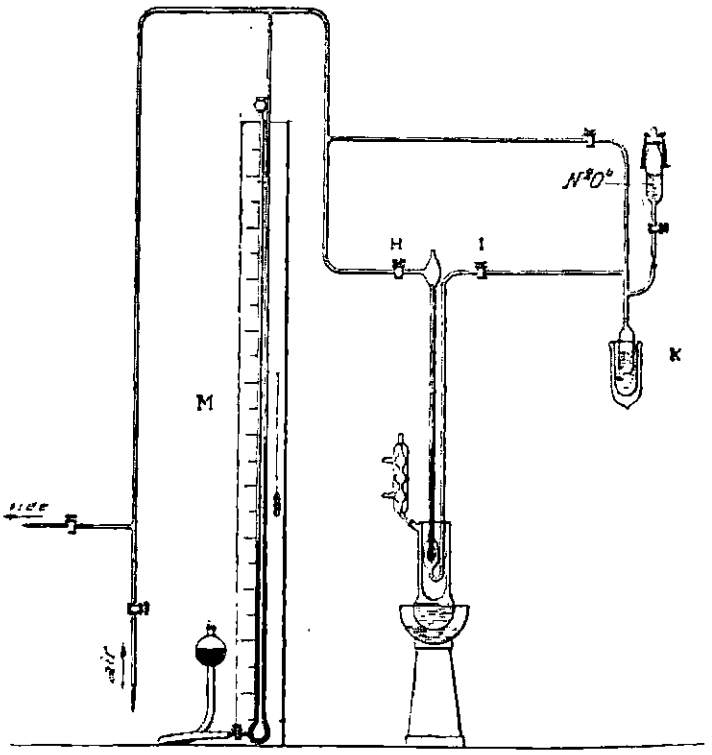


Fig. 14.

vapeur de ces mêmes systèmes, entre — 50° et + 50° (1) (*fig.* 14).

(1) G. Baume et M. H. Robert, *C. R.*, 1919, t. 169, p. 968.

Nous avons trouvé ainsi que le point d'ébullition de N^2O^3 pur est de —27°, sous 760 mm. Ce point est très différent de celui donné par beaucoup d'auteurs, qui le fixent au voisinage de 0°, — leurs expériences ayant porté en fait sur des mélanges de N^2O^3 et de N^2O^4.

De plus, l'anhydride nitreux « pur » ne paraît exister qu'aux très basses températures, à l'état solide, — ou encore à l'état liquide, sous pression de NO : aux températures supérieures à —100°, N^2O^3 liquide se dissocie, la phase liquide s'enrichissant en N^2O^4 et la phase gazeuse en NO.

Une expérience directe nous a d'ailleurs permis de mettre en évidence la présence de gaz NO dans les vapeurs émises par un mélange de N^2O^4 et de N^2O^3 : en condensant totalement ces vapeurs dans une ampoule H, au moyen d'air liquide, nous avons observé la formation, à côté de quelques gouttes bleues solidifiées de N^2O^3, d'une grande quantité d'un solide blanc très volatil (NO); ce dernier provoque, par sa vaporisation presque instantanée, l'explosion violente de l'appareil lorsqu'on laisse l'ampoule N se réchauffer rapidement.

4° Étude de certains systèmes chimiques en évolution.

Reprenons le dispositif de tout à l'heure, permettant de condenser une quantité connue de gaz dans un appareil de forme quelconque. Effectuons cette condensation, comme l'ont fait mon ami E. Briner et ses collaborateurs de Genève, dans un tube très résistant de volume connu (1). En scellant ensuite ce tube, ils ont pu obtenir ainsi très simplement, par élévation de température, des gaz ou systèmes gazeux comprimés à des pressions très élevées (surtout si l'on opère au-dessus du point critique), pressions connues si l'on connaît ou si l'on peut calculer le diagramme de compressibilité du système étudié.

On sait, d'autre part, que la vitesse d'une réaction dans un système donné est fonction de la concentration des éléments du système et de la température de ce dernier : si le gaz ou le système gazeux, ainsi enfermés dans notre tube à parois épaisses, est le siège d'une réaction chimique, il sera possible d'accélérer celle-ci en élevant la température et la pression ; toutes choses étant égales d'ailleurs, il est facile d'agir sur cette dernière en augmentant la quantité de matière enfermée dans le tube-laboratoire.

(1) E. Briner et A. Wroczynski, *J. chim. phys.*, 1911, t. 9, p. 105; E. Briner et N. Boubnoff *J. chim. phys.*, 1913, t. 11, p. 596.

En comprimant ainsi certains gaz ou systèmes gazeux à de très hautes pressions, il est donc possible de réaliser leur transformation assez rapide, alors qu'à la pression ordinaire les corps étudiés semblent présenter une grande inertie chimique. Tel est, par exemple, le cas du bioxyde d'azote, corps endothermique, qui, comme tel, est considéré comme étant à l'état de faux équilibre à la température et à la pression ordinaires. C'est précisément ce qu'ont constaté E. Briner et N. Boubnoff, en comprimant NO gazeux à de très fortes pressions par le procédé que nous venons de rappeler : NO se décompose alors d'après les deux réactions suivantes, dont la seconde est dominante :

$$2NO = O^2 + N^2$$

$$2NO = N^2O + 1/2\,O^2$$

Cette décomposition est parfaitement régulière et les phénomènes observés sont en parfait accord avec les données de la mécanique chimique; ils peuvent être soumis au calcul. Si l'on extrapole les résultats expérimentaux obtenus à la température ordinaire jusqu'à la pression atmosphérique, on trouve les nombres suivants :

Pression.	Temps pour une transformation de 1/1000.
1000 atmosph.	1 minute 40
100 —	10 heures
10 —	3 mois
1 —	51 ans

Et alors, mon ami Briner a rempli, avec toutes les précautions d'usage, une série de tubes avec de l'oxyde azotique à la température et à la pression ordinaire. Ces tubes ont été scellés aussitôt après le remplissage : ils étaient, naturellement, tout à fait incolores, à ce moment. Mais un jour viendra, dans quelques dizaines d'années, où l'on pourra constater que le tube a pris une coloration légèrement brunâtre, due à la formation de traces de peroxyde d'azote. Cette coloration ira en s'accentuant peu à peu avec le temps; et ainsi sera donnée la démonstration, particulièrement élégante et simple, de la nature exacte de ce faux équilibre chimique (1).

(1) E. Briner et N. Boubnoff, *J. chim. phys.*, 1913, t. 11, p. 623. Pour obtenir un mélange renfermant 1/1000 de NO^2, il faudra, en tenant compte de la réaction $3NO = N^2O + NO^2$, que 3/1000 de NO soient décomposés, ce qui exige à la pression ordinaire environ 150 ans (*loc. cit.*).

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 23 DÉCEMBRE 1921.

Présidence de M. G. ANDRÉ, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres non résidants :

M. Jean SALAUZE, assistant à l'Institut de chimie, rue Sainte-Catherine, à Toulouse ;

M. G. TILMAN, 75 Zwolscheweg à Deventer (Hollande) ;

MM. Marcel HUBLER, Paul PÉCHEUX, Paul KREESE, René CHAUX, Robert FREYSZ, Germain CURSCHELLAS, de l'École supérieure de chimie de Mulhouse;

M. Charles RAYMOND, 24, rue des Fabriques, à Mulhouse ;

M. André VORBURGER, 26, rue de l'Étang, à Thann ;

M. Jacques MARTET, 4, rue d'Hennemont, à Saint-Germain-en-Laye ;

M. Oscar BATTAGLIA, calle Independencia 2854, à Buenos-Ayres;

M. H. BOURDONNEAU, chef du Laboratoire d'essais physico-chimiques de la Société des porcelaines Grammont, 9, Chemin de Beaupuy, à Limoges ;

M. Lucius-Junius DESHA, professor of chemistry, Washington and Lee University, à Lexington (Virginia).

Est proposé pour être membre résidant :

M. GAILLIOT, ingénieur chimiste, 120, rue de Caulaincourt, Paris (18e), présenté par MM. DELABY et DELÉPINE.

Sont proposés pour être membres non résidants :

M. LANAU-VERGNE, professeur de chimie à l'Instituto de la Salle à Bogota (Colombie), présenté par MM. PIERRON et LEMARCHAND ;

M. le Dr H. J. Backer, professeur à l'Université de Groningue (Pays-Bas), présenté par MM. P. von Romburgh et W. C. de Graaff ;

M. Edward-Ray Weidlein, Director of the Mellon Institute of industrial Research of the University of Pittsburgh, Thackeray et O'Hara Sts., Pittsburgh, Pa (U. S. A.), présenté par MM. G. André et E. Fourneau ;

M. René Speitel, ingénieur chimiste de la maison Durand et Huguenin, à Huningue (Haut-Rhin), présenté par MM. Battegay et Wild.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Les Edifices physico-chimiques, tome I : l'Atome, sa structure, sa forme, du Dr Achalme (Payot, éditeur).

A Catalogue of British Scientific and technical Books.

Un pli cacheté a été déposé par M. Tiffeneau à la date du 23 décembre 1921.

M. Kling a envoyé quelques cartes pour une conférence qu'il doit faire, le 24 décembre, à 2 h. 1/2, à l'Exposition du chauffage de la Ville de Paris, sur *Les Services que pourraient rendre les recherches scientifiques judicieusement organisées, en matière d'économie et d'utilisation rationnelle des combustibles.*

M. Job, secrétaire général de la Fondation Edmond de Rothschild pour le développement de la recnerche scientifique, a envoyé la note suivante :

La Fondation Edmond de Rothschild a pour objet d'encourager la recherche dans les sciences physico-chimiques spécialement en ce qui peut servir au progrès industriel et à la prospérité nationale.

Les subventions accordées à cet effet sont de deux sortes :

a) Subventions accordées pour la formation de chercheurs ;

b) Subventions accordées pour des recherches en cours.

A. — Les subventions sont accordées à des Français justifiant des aptitudes nécessaires et désireux de s'initier à la recherche scientifique.

Les demandes doivent être adressées au Secrétaire général de la Fondation, M. Job, professeur au Conservatoire national des

Arts et Métiers, 292, rue Saint-Martin, et accompagnées des pièces ci-dessous désignées :

1° Extrait de naissance ;

2° Curriculum vitæ avec indication détaillée des études antérieures ;

3° Références ou attestations des maîtres qui ont pu apprécier les aptitudes scientifiques du candidat et qui le recommandent à la Fondation ;

4° Indication du laboratoire où le candidat désire travailler et, si possible, un aperçu du domaine de recherches qu'il choisit et des raisons qui le dirigent ;

5° Déclaration du candidat affirmant que les ressources nécessaires lui font défaut, et engagement de faire connaître à la Fondation toute demande analogue qu'il pourrait adresser ailleurs, et de l'informer de tout cumul.

B. — Subventions accordées pour les recherches en cours.

Le chercheur doit adresser au Secrétaire général de la Fondation une demande dans laquelle il indique la nature de son travail, le but vers lequel il tend, les moyens dont il dispose, les raisons qui justifieraient la subvention. Il s'engage à rendre compte de l'emploi de la subvention et à présenter des rapports sur les résultats obtenus à la fin de chaque année et à l'achèvement de son travail.

Recherches sur le manganèse dans les plantes.

M. Gabriel Bertrand et Mme Rosenblatt démontrent que la présence du manganèse est absolument générale chez les plantes, que ce métal existe à la fois dans toutes les espèces et dans tous les organes. Les exceptions signalées jusqu'ici, notamment par Maumené, sont dues à l'emploi de méthodes analytiques incorrectes ou d'une sensibilité insuffisante.

Le manganèse est inégalement réparti dans les végétaux. Ce sont les organes où les transformations chimiques sont le plus intense qui renferment les plus fortes proportions du métal ; ainsi, non seulement les feuilles et les tissus chlorophylliens, comme l'avaient déjà reconnu Pichard, Jadin et Astruc, mais encore les organes reproducteurs. Au contraire, le bois, dont le rôle est surtout passif, est remarquablement pauvre. Enfin, les graines contiennent une provision élevée de métal, destinée, sans doute, à subvenir plus tard aux premiers besoins de la jeune plante.

Sur un procédé simple pour obtenir du gypse cristallisé.

M. L. Bourgeois, ayant saturé de sulfate de calcium un mélange de 3 vol. d'acide azotique à 40° Bé et 1 vol. d'eau, porté au voisinage de 100° puis abandonné à la température ordinaire, obtient, au bout d'une huitaine de jours seulement, des cristaux de gypse avec la forme habituelle, atteignant quelques millimètres et remarquables par leur limpidité.

ASSEMBLÉE GÉNÉRALE DU VENDREDI 13 JANVIER 1922.

Présidence de M. G. André, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résidant :

M. Gailliot, ingénieur chimiste, 120, rue Caulaincourt, à Paris (18e).

Sont nommés membres non résidants :

M. Lanau-Vergne, professeur de chimie à l'Instituto de la Salle à Bogota (Colombie) ;

M. le Dr H. J. Backer, professeur à l'Université de Groningue (Pas-Bas) ;

M. Edward-Ray Weidlein, Director of the Mellon Institute of industrial Research of the University of Pittsburgh, Thackeray et O'Hara Sts, Pittsburgh, Pa (U. S. A.) ;

M. René Speitel, ingénieur chimiste de la maison Durand et Huguenin, à Huningue (Haut-Rhin).

Sont proposés pour être membres résidants :

Mlle O. Grosdenis, préparateur à la Faculté des Sciences, 1, rue Pierre-Curie, Paris (5e) ; présentée par MM. Marquis et Billy ;

M. Raymond Charonnat, pharmacien, licencié ès sciences physiques, interne des Hôpitaux, 81, avenue de la République, à Paris, présenté par MM. Delépine et Delaby ;

M. Sojiro Kawase, professeur au Collège de sériciculture à Ujeda, Japon, 29, rue du Laos à Paris, présenté par MM. Ch. Moureu et Dufraisse ;

M. Comar, licencié ès sciences physiques, 2, rue Guynemer,

Paris (6e), laboratoire de chimie organique de la Sorbonne, présenté par M. A. HALLER et Mme RAMART ;

M. DELAVILLE, licencié ès sciences physiques, laboratoire de chimie organique de la Sorbonne, présenté par M. A. HALLER et Mme RAMART.

Sont proposés pour être membres non résidants :

M. Winslow Alven DUERR, bachelor of arts, Cornwall-on-Hudson, N. Y. (U. S. A.), présenté par MM. Ch. MOUREU et DUFRAISSE ;

M. le Dr L. H. BAEKELAND, Snug Rock, Harmony-Park, Yonkers-on-Hudson (U. S. A.), présenté par MM. P. KESTNER et Ch. MOUREU.

Modifications aux Statuts.

Les modifications aux statuts demandées par le Conseil d'État sont votées à l'unanimité.

Élections.

M. E. BLAISE est nommé président pour un an ;

MM. DESGREZ et KLING sont nommés vice-présidents pour deux ans ;

MM. ANDRÉ, BÉHAL, DUCHEMIN, LEPAPE, DAMIENS sont nommés membres du Conseil résidants pour trois ans.

Société chimique de France. — Section de Lyon

SÉANCE DU 18 NOVEMBRE 1921

Présidence de M. SISLEY, *président.*

Causerie de M. P. JOB, sur les idées nouvelles sur la constitution des atomes. Les nombres atomiques et les isotopes.

SÉANCE DU 16 DÉCEMBRE 1921

Présidence de M. MEUNIER, *Vice-président.*

Causerie de M. SISLEY, sur l'état actuel de nos connaissances sur la constitution du tannin.

Société chimique de France. — Section de Montpellier.

SÉANCE DU 22 DÉCEMBRE 1921

Elections. — Le bureau est ainsi constitué pour l'année 1922 :

Président : M. GAY;
1er Vice-Président : M. MESTREZAT;
2e Vice-Président : M. ASTRUC;
Secrétaire : M. RAYNAUD;
Secrétaire-adjoint : M. CANALS.

M. FONZES-DIACON communique les résultats de ses recherches sur la composition des vins de 1921. Après une longue période de sécheresse, des pluies diluviennes sont tombées dans le Midi au moment des vendanges; il en est résulté, sous l'influence des fortes chaleurs de l'été, une ascension de potasse en proportions telles que les vins récoltés tardivement, au lieu de renfermer un excès d'acide tartrique comme les vins de 1920, année caractérisée par une sécheresse absolue dans le Midi, présentent un fort excès de potasse, traduite en crème de tartre vis-à-vis de l'acide tartrique également traduit en tartre.

Ces vins, peu alcooliques et faiblement acides, présentent donc, par leur richesse en potasse, une certaine ressemblance avec les vins tournés; aussi pourront-ils être considérés par les Laboratoires ignorant leur origine comme avariés et même mouillés.

La teneur élevée en potasse des vins provenant de terres fortes fait penser à l'auteur que l'apport de potasse dans de telles terres n'est peut-être pas indispensable, car, dans les années normales, les pluies solubiliseront, dans les sols argileux, la quantité de cet élément nécessaire au développement des organes de la vigne.

La composition anormale de certains vins de 1921, due à des conditions climatériques tout à fait exceptionnelles, doit attirer l'attention des experts qui devront faire preuve d'une grande prudence dans l'établissement de leurs conclusions.

M. CANALS communique ses recherches, sur la présence, le dosage, et le rôle des éléments minéraux dans les diastases.

Poursuivant son étude sur la *sucrase*, il a constaté que cette

diastase renferme, presque toujours du fer, aluminium, calcium, potassium et sodium à l'état de traces, tandis que le *magnésium* y est toujours en beaucoup plus forte proportion. Ce fait a été aussi observé par J. Tribot. Comme acides, il retrouve constamment de l'*acide phosphorique* en abondance, quelquefois des traces d'acide chlorhydrique.

Ces recherches ont été faites sur des sucrases préparées par lui-même, soit en partant do la levure de bière, soit de l'Aspergillus niger et sur des sucrases commerciales. Sur une de ces dernières, il a trouvé de fortes proportions de SiO^2 et Al^2O^3.

Avec ces diverses sucrases, M. Canals a préparé des *solutions diastasiques* très actives qui ne renfermaient comme éléments minéraux que du Fe, Al, Ca à l'état de traces infimes, mais du Mg et PO^4H^3 en proportions notables :

Magnésium	0gr,008 en Mg
Acide phosphorique.....	0,037 en P^2O^5

(Moyenne de plusieurs dosages).

Ayant réussi à préparer, en partant de la levure de bière, une sucrase très peu active, il a trouvé dans la solution diastasique obtenue avec cette sucrase, les résultats suivants :

Magnésium	0gr,0016 en Mg
Acide phosphorique.....	0,003 en P^2O^5

Il semble bien, que le magnésium et l'acide phosphorique jouent dans la sucrase un rôle d'agent catalytique analogue à celui du Mn dans la laccase.

Quelle est la part qui revient à chacun de ces deux éléments, dans ce rôle, c'est ce que l'auteur essayera de montrer dans une nouvelle communication.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 8. — Sur un procédé simple pour obtenir du gypse cristallisé, par M. L. BOURGEOIS.

(23.12.1921).

Ayant eu l'occasion fortuite d'observer de petits cristaux transparents au fond d'un vase où des morceaux de plâtre avaient

séjourné plusieurs mois à la température ordinaire au contact d'acide azotique et ayant reconnu ces cristaux pour être du gypse, je me suis efforcé de reproduire à volonté une cristallisation semblable, et, après divers essais, me suis arrêté au mode opératoire suivant, susceptible de donner de bons résultats.

On mélange 3 vol. d'acide azotique à 40° B^{é} avec un vol. d'eau et, dans cette liqueur portée au voisinage de l'ébullition, on dissout à saturation du sulfate de calcium. La liqueur décantée ou filtrée sur du coton de verre après refroidissement, commence, seulement après une huitaine de jours, à déposer très lentement des cristaux dont la formation se poursuit pendant plus d'une semaine. Ce sont des cristaux de gypse possédant la forme classique de ceux du bassin parisien, avec les faces g^1 (010), m (110), a_3 ($\bar{2}11$), $a^{3/2}$ ($\bar{2}03$) et la macle habituelle suivant h^1 (100). Ces cristaux allongés suivant la zone du prisme atteignent 15 mm. de long ou quelques mm. de large; ils se font remarquer par leur limpidité et n'offrent pas l'aspect fibreux ou feutré que présente le gypse cristallisé au sein de solutions d'acide chlorhydrique, de chlorure de sodium ou d'hyposulfite de sodium. Les plus beaux échantillons que j'ai obtenus avaient séjourné trois mois au contact de l'acide azotique et avaient dû s'accroître par suite des variations journalières de la température.

N° 9. — De l'action de l'acide azoteux sur les iodures en présence d'oxygène, par M. Maurice LOMBARD.

(5.12.1921).

Quand on met, en liqueur acide, un nitrite en présence d'un iodure, il y a mise en liberté d'iode, en même temps que l'acide azoteux est réduit en oxyde azotique qui se dégage, si les liqueurs sont suffisamment concentrées. On admet que la réaction se fait suivant la formule :

$$2NO^2H + 2HI = 2NO + 2H^2O + I^2$$

d'où il résulterait que l'on pourrait ramener le dosage des nitrites à un simple dosage d'iode. C'est ce qu'on fait encore très souvent, soit que, pour les très petites quantités, on apprécie l'iode libre par la coloration qu'il donne avec l'empois d'amidon, soit qu'on le dose par l'hyposulfite de soude.

Mais, malheureusement, les choses ne sont pas aussi simples qu'il paraîtrait au premier abord, et cela tient à plusieurs causes qu'il n'est pas inutile d'étudier.

La formule ci-dessus, que nous n'avons vu contester nulle part, n'est pas tout à fait exacte. Théoriquement, il n'y a pas de raison pour que la réduction de l'acide azoteux par les iodures donne uniquement de l'oxyde azotique. Les réactions :

$$2NO^2H + 4HI = N^2O + 3H^2O + 2I^2$$

$$2NO^2H + 6HI = N^2 + 4H^2O + 3I^2$$

sont également exothermiques; elles sont donc possibles. Pour nous en rendre compte, nous avons fait l'analyse du gaz dégagé en effectuant la réaction dans un tube, sur des quantités suffisantes de produits. Le tube étant renversé sur le mercure, nous avons opéré de deux manières différentes, en faisant arriver un morceau de nitrite de soude pur, fondu, dans une solution d'iodure de potassium acidulée par HCl, ou bien en introduisant l'acide dans le mélange de nitrite et d'iodure dissous. Quelle que soit la façon d'opérer, nous avons recueilli un gaz qui n'est jamais totalement absorbable par le sulfate ferreux. Le résidu, sans être en quantité tout à fait fixe, est cependant relativement constant; il représente environ 2 0/0 du gaz total. C'est de l'azote, du moins en majeure partie; or, c'est la production d'azote qui entraine la plus grande erreur, puisque, dans ce cas, la quantité d'iode mis en liberté est, d'après les formules ci-dessus, le triple de celle qui se produit quand il y a formation d'oxyde azotique.

Bien qu'assez grave, cette cause d'erreur n'est pas, de beaucoup, la plus importante; elle est relativement faible, et la présence d'oxygène dissous ou en contact avec le liquide, entraine des erreurs bien plus considérables. Le fait a, du reste, été signalé depuis longtemps, et voici l'explication qui en a été donnée. Se basant sur la propriété qu'a le bioxyde d'azote de donner des vapeurs rutilantes au contact de l'air, on a admis qu'il en devait être ainsi au sein même d'un liquide où l'on aurait eu :

$$NO + O = NO^2$$

Comme, d'autre part, le peroxyde d'azote est décomposé, au contact de l'eau, en acide azotique et acide azoteux :

$$2NO^2 + H^2O = NO^2H + NO^3H,$$

on a cru pouvoir expliquer par cette double réaction, la régénération de l'acide azoteux, qui permettait d'attribuer une cause aux trop grandes quantités d'iode trouvées dans les essais. Cette explication était du reste en accord avec les idées admises dans

les livres et dans l'enseignement, il n'y a encore pas bien longtemps.

Il n'est cependant pas difficile de démontrer que cette façon d'envisager les faits est totalement fausse. En effet, s'il en était ainsi, une molécule d'acide azoteux, qui aurait réagi sur l'iodure, donnerait après sa transformation en NO, puis en NO^2, une demi-molécule de NO^2H, laquelle ne donnerait plus dans une deuxième phase, qu'un quart de molécule; si bien que la quantité maxima d'iode qui serait mis en liberté, dans les conditions les plus favorables, ne serait pas supérieure à la somme des termes de la progression géométrique suivante :

$$1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{4} + \frac{1}{8} + \cdots \left(\frac{1}{2}\right)^n$$

pour un nombre infini de termes. C'est-à-dire que la quantité d'iode mis en liberté serait au plus le double de celle qui correspondrait à l'acide azoteux contenu, si le dosage était exact, cette cause d'erreur étant seule considérée.

Or, tous ceux qui ont essayé de faire ce dosage avec des quantités connues de nitrite savent qu'on peut verser dix à quinze fois la quantité d'hyposulfite de soude qui correspondrait à la théorie. La cause d'erreur provenant de la formation d'azote ne pouvant pas, de toute évidence, suffire à expliquer les plus-values trouvées, il s'ensuit nécessairement que, dans les liqueurs étendues tout au moins, ces formules sont en désaccord avec les faits et que cette interprétation est inexacte.

Entre autres auteurs qui ont déjà signalé le fait, je citerai M. Blanc (1), qui, dans une étude comparative des méthodes de Trommsdorff et de Griess (2), a fait quelques expériences tout à fait probantes pour démontrer l'importance de cette cause d'erreur. Je ne crois pas qu'il faille accorder un grand intérêt à la valeur absolue des chiffres qu'il donne, car la plupart de ces dosages ne correspondent à rien de net, ainsi qu'on le verra plus loin. Ils n'ont d'intérêt qu'en ce qu'ils traduisent qualitativement les faits, et nous sommes tout à fait d'acoord sur ce point.

Je crois qu'on doit admettre, sans discussion possible, que c'est l'oxygène de l'air qui intervient (3); la seule question est de savoir

(1) G. Blanc, Sur quelques méthodes de dosage des nitrites dans les eaux. (*J. de Ph. et de Ch.*, 1911, t. 4, p. 205.)

(2) Action du diazo de l'acide sulfanilique sur l'α-naphtylamine.

(3) Je rappellerai pour mémoire que M. J. C. Thresh a essayé d'établir une méthode de dosage de l'oxygène dissous dans l'eau, en se basant sur cette

comment se traduit son action sur l'oxyde azotique. Pour en trouver l'explication, examinons les faits de plus près.

Si on essaye de doser, à l'aide de l'hyposulfite de soude, l'iode mis en liberté par une quantité connue d'acide azoteux, on voit tout de suite qu'en allant assez lentement, c'est-a-dire avec le souci de ne pas verser un excès trop grand de réactif, et en opérant dans un vase qui ne soit pas trop largement ouvert, on peut verser une dizaine de fois la quantité théorique d'hyposulfite, sans arriver à décolorer la liqueur, qui fonce au lur et à mesure, dès qu'on agite, pour mélanger les liquides. Si on a décoloré la liqueur par un léger excès d'hyposulfite, on la voit bientôt se recolorer, sans qu'on puisse saisir jamais un moment où il conviendrait mieux de s'arrêter. Cette recoloration est de plus en plus lente, jusqu'au moment où elle devient impossible, car le phénomène est limité.

Les différents auteurs qui se sont occupés de la question en sont restés là. Nous allons essayer de compléter leurs observations en faisant varier les conditions de l'expérience. On a pu remarquer que, du vase dans lequel on opère, il se dégage une odeur de vapeurs nitreuses. Il y a donc perte du corps actif. Cela explique que l'on trouve des résultats très différents suivant la forme du vase dans lequel on fait le dosage. C'est ainsi que, en opérant sur 10 cc. d'une solution de nitrite de soude pur, à 1 gr. par litre (soit 10 mgr. de nitrite), 5 cc. d'iodure de potassium à 10 0/0 et 5 cc. d'acide chlorhydrique étendu, et le tout additionné de 50 cc. d'eau, j'aurais dû verser 1,45 cc. d'hyposulfite de soude $n/10$ pour décolorer l'iode mis en liberté; au lieu de cela, j'ai versé :

	cc
Dans une fiole conique à goulot étroit.....	18,4
— — à large goulot.....	12,8
Dans un vase de large diamètre (10 cm. environ)..	5,1

En prenant comme limite le moment où le phénomène peut être considéré comme arrêté et où la recoloration, extrêmement lente, demande plusieurs heures avec moins d'une goutte d'hyposulfite en excès.

Ces chiffres, ainsi que les suivants, ont été trouvés dans une série d'expériences spéciales faites en vue de coordonner les faits,

cause d'erreur du dosage des nitrites. Nous verrons plus loin qu'elle ne peut pas conduire à de bons résultats. A new method of estimating the oxygen dissolved in water, par J. C. Thresh. (*Chem. Soc. Transactions*; 1890, t. 57, p. 185.)

mais ils ne représentent qu'un ordre de grandeur. Ils varient encore avec la façon d'agiter, la vitesse avec laquelle on verse l'hyposulfite, avec l'acide employé et avec la température. Deux expériences, faites dans des conditions aussi identiques que possible, ne donnent pas les mêmes chiffres, ce qui s'explique sans peine pour un phénomène soumis à tant de causes.

Nous avons attribué les différences trouvées aux pertes, nous en aurons la preuve si, en les diminuant, nous avons une augmentation constante de l'iode mis en liberté. C'est ainsi qu'en opérant sur les mêmes quantités, dans une fiole de 250, bouchée à l'émeri, que l'on ouvre seulement pendant le temps nécessaire aux apports d'hyposulfite, j'ai dû verser 54,6 cc. d'hypo $n/10$. On trouve toujours, en opérant ainsi, un chiffre voisin de 50. Enfin, j'ai fait les mêmes essais dans une fiole fermée par un bouchon à deux trous, dont l'un laissait passer l'extrémité d'une burette et dont l'autre était muni d'un tube effilé, ou même était fermé complètement. Dans ces conditions, on peut verser une centaine de centimètres cubes. Le maximum que j'ai obtenu a été de 106,4, dans une fiole conique de 500, dont l'air contenu renferme assez d'oxygène pour que la limite soit atteinte.

J'avais espéré augmenter la quantité d'iode mis en liberté en me servant d'un ballon de plus grande capacité, c'est-à-dire en faisant la réaction en présence d'une plus grande quantité d'oxygène. J'ai répété dans ce but la même expérience en employant, au lieu de la fiole conique de 500, un ballon à fond plat de un litre. Contrairement à mon attente, dans ces conditions, les quantités d'iode mis en liberté se montrèrent toujours notablement plus faibles. Nous en verrons l'explication plus loin, notons seulement, pour le moment, que dans chaque cas, nous trouvons toujours une limite à la réaction.

Du fait de l'existence de cette limite, on serait autorisé à admettre qu'on pourrait l'atteindre en mettant dans un flacon fermé, le nitrite en présence d'un excès d'iodure et d'oxygène, pendant un temps suffisant. Il n'en est rien; même en agitant fréquemment, on observe toujours des chiffres beaucoup plus faibles. En faisant le dosage après 24 heures de contact par exemple, on a un liquide qui devient inactif après avoir absorbé seulement une vingtaine de centimètres cubes d'hyposulfite.

C'est pour rendre cet essai mieux comparable aux précédents, que j'ai mis dans tous l'iodure en notable excès, mais cet excès n'est évidemment pas indispensable, puisque l'iodure est régénéré par les apports successifs d'hyposulfite. En mettant une quantité

d'iodure correspondant théoriquement à la quantité de nitrite mis en réaction, on observera les mêmes phénomènes, et on atteindra des limites du même ordre. On pourrait considérer le mélange d'acide azoteux et d'iodure comme un catalyseur qui transforme l'hyposulfite en tétrathionate (1).

Cherchons maintenant à nous rendre compte, à l'aide des faits observés, de ce qui passe dans cette réaction. Nous avons été amenés, au début de cette étude, à rejeter l'explication qui consiste à admettre la production de peroxyde d'azote, puis sa décomposition au contact de l'eau, en acide azoteux et acide azotique. On pourrait objecter que le peroxyde peut se former pour se détruire en agissant, non pas sur l'eau, mais sur l'iodure, et en donnant de l'acide azoteux ou de l'oxyde azotique. Cela ne parait pas non plus admissible; on doit, en effet, distinguer, dans le composé formé, deux parties qui ne sont pas dans les mêmes conditions vis-à-vis de l'iodure. Il y a bien une partie qui est, dissoute ou non, dans le sein du liquide, mais l'autre partie est dans l'atmosphère du ballon, et cela est indéniable quelle que soit la composition que l'on admette pour le gaz formé, puisque c'est une cause de pertes importantes. Si l'on avait du peroxyde dans l'atmosphère du ballon, comme cette atmosphère est saturée d'humidité, il se dédoublerait au contact de l'eau en acides azoteux et azotique, et la limite de la réaction serait beaucoup plus rapprochée, si l'on veut se souvenir de la grandeur des pertes.

On est donc bien obligé d'admettre qu'il se produit seulement de l'acide azoteux, par action de l'oxyde azotique sur l'oxygène, d'après la formule :

$$2NO + O = N^2O^3$$

ou mieux :

$$2NO + O + H^2O = 2NO^2H$$

On devrait plutôt admettre la deuxième formule établie en tenant compte de l'humidité du milieu, car si, en mélangeant $NO + O$ absolument secs, Péligot a obtenu NO^2 cristallisé et pur, il n'en est pas moins vrai que la moindre trace d'eau donnait toujours naissance à de l'acide azoteux (2).

Cette explication est en accord avec les idées de Gay-Lussac et

(1) J'attirerai l'attention sur ce fait qu'il y a sans doute, dans cette réaction, la place pour un procédé de préparation du tétrathionate avec un minimum de sels étrangers.

(2) E. Péligot, Sur l'acide hypoazotique et sur l'acide azoteux. (*Ann. Chim. Phys.* (3e), 1841, t. 2, p. 58.)

de Berthelot (1) et elle suffit, semble-t-il, pour interpréter les faits. L'acide azoteux est un véritable catalyseur de la réaction :

$$2HI + O = H^2O + I^2$$

du moins quand on fait disparaître l'iode au fur et à mesure de sa formation. Le résidu d'azote que nous avons trouvé au début donne la raison qui limite la réaction dans tous les cas. Gay-Lussac et Berthelot avaient constaté que le mélange d'oxyde azotique et d'oxygène, fait en proportions quelconques, engendre seulement des nitrites quand on le met en contact avec des bases alcalines. Il ne se forme donc tout d'abord que de l'acide azoteux par oxydation de NO; mais si cet acide tarde à être absorbé, il se transforme en NO^2 qui ne saurait se décomposer sans donner naissance à de l'acide azotique et sans, par conséquent, soustraire de l'azote actif à la réaction.

C'est cette réaction secondaire qui donne certainement l'explication du fait qu'en ballon fermé d'un litre la quantité d'iode libéré est plus faible que dans une fiole de 500. Dans le ballon trop grand les vapeurs nitreuses se diffusent davantage et le contact avec la solution iodurée est plus difficile, donc plus lente; cela favorise la formation d'acide azotique et une partie de l'azote se trouve fixé. Il est presque inutile de faire remarquer que tout ce qui avance ou retarde la fixation de l'acide azoteux devra avoir une influence sur les résultats du dosage, tels que la façon d'agiter, l'apport plus ou moins rapide de l'hyposulfite et la température.

Dans tous les cas où la réaction est gênée par une des causes que j'ai signalées, j'ai pu constater la formation de nitrates. Cela est particulièrement net quand on n'a mis qu'une petite quantité d'iodure et qu'on ne verse pas d'hyposulfite; le nitrate produit correspond, dans ce cas là, sensiblement au nitrite introduit.

Cette explication de la réaction de l'acide azoteux sur les iodures entraine nécessairement, comme conséquence, que l'acide azoteux peut exister à l'état gazeux. Les faits que j'ai signalés me paraissent en constituer la preuve et il me semble difficile d'admettre que cela soit à l'état d'anhydride, N^2O^3. Les conditions de la formation, jointes à l'observation de Péligot, s'accordent mieux avec l'hypothèse de l'existence de NO^2H. et son instabilité serait une

(1) Gay-Lussac, Sur les combinaisons de l'azote et de l'oxygène. (*Ann. Chim. Phys.*, 1816, t. 1, p. 394.)

Berthelot, Sur les oxydes de l'azote. (*Ann. Chim. Phys.*, (5e), 1875, t. 6, p. 191).

raison pour l'admettre (1). D'autres preuves de la volatilité de l'acide azoteux sont fournies par le fait qu'il est entrainable par un courant de gaz carbonique et qu'il distille, en même temps que l'eau, quand on porte ses solutions étendues à l'ébullition.

Il y a cependant lieu de faire une remarque. Nous avons vu que l'azote recueilli au début représentait en volume environ 2 0/0 du gaz dégagé, soit 4 0/0 de l'azote du nitrite. Il est facile de démontrer que dans les liqueurs très étendues, comme c'est ici le cas, la production d'azote doit avoir une importance moindre. On peut se rendre compte, par le calcul, qu'avec une perte d'azote de 4 0/0, on devrait avoir des chiffres qui seraient seulement 25 fois trop forts, et, avec une perte de 2 0/0, des chiffres 50 fois trop forts. Dans les meilleures conditions, je n'ai pas pu dépasser 70 fois le chiffre, en tenant compte de la plus-value résultant de la formation de l'azote lui-même; il s'ensuit donc qu'il ne doit guère y avoir plus de 1,3 0/0 de l'acide azoteux qui n'est pas transformé en oxyde azotique, en liqueurs très étendues, dans la mesure où la production d'azote est constante.

En résumé, quand ou fait réagir l'acide azoteux sur un iodure en présence d'oxygène, l'acide azoteux est régénéré en nature au fur et à mesure qu'il disparaît. Sans compter les pertes, deux causes limitent le phénomène : l'une de ces causes, indépendante semble-t-il de l'opérateur, est faible, mais relativement constante, c'est la production d'azote; l'autre cause, d'importance très variable, est sous la dépendance étroite de la façon d'opérer, c'est la production de nitrate, elle peut être nulle. C'est cette production de nitrate qui, jointe aux pertes par diffusion dans l'atmosphère, donne à la réaction son allure capricieuse.

Nous pensons que l'on dégagera de cette étude la conclusion que le dosage des nitrites par mise en liberté d'iode est tout à fait impossible en présence d'oxygène, que ce soit par action sur l'iodure de potassium ou sur l'iodure de zinc du réactif de Trommsdorff. Si on ne se met pas à l'abri de cette cause d'erreur, on pourra sans doute obtenir des résultats jusqu'à un certain point comparables, en opérant dans des conditions aussi minutieusement identiques que possible, mais ces conditions sont tellement difficiles à réaliser toutes, qu'il ne manquera pas de se pro-

(1) Sur la volatilité de l'anhydride azoteux, on peut consulter : E. Wourtzel, Sur l'existence de l'anhydride azoteux à l'état gazeux. (*C. R.*, 1920, t. 170, p. 109.) — H. B. et M. Baker, Gazeous nitrogen trioxyde (*Chem. Soc. Transactions*. 1907, t. 91, (2e), p. 1862.)

duire de graves divergences en passant d'un opérateur à un autre, avec un matériel différent.

Sans être absolument rigoureuses, les méthodes opérant à l'abri de l'air sont utilisables. Nous ne connaissons que celle de Wiokler (1) et celle de M. Diénert (2). Dans les deux méthodes on chasse l'air par un courant de gaz carbonique. Winkler opère en milieu acide, il produit le gaz en projetant du bicarbonate de soude dans le liquide lui-même. Il y aura donc entraînement d'acide azoteux, et, pour cette raison, nous ne retiendrons pas cette méthode. Celle de M. Diénert, mieux étudiée, emploie malheureusement un appareil un peu compliqué; elle pourra néanmoins rendre des services dans certains cas. C'est incontestablement la meilleure des deux.

Les méthodes colorimétriques, qui sont tout au moins aussi exactes, quand on les prend dans leurs limites de sensibilité, peuvent être beaucoup plus simples si l'on choisit bien ses réactifs. Pour de très petites quantités de nitrite, on devra avoir recours à la méthode de Griess déjà citée, malgré le défaut qu'elle a d'être basée sur la production d'un colorant basique dont la nuance varie constamment. Elle a pour elle sa merveilleuse sensibilité. C'est du reste souvent un défaut, et, dans la pratique de l'analyse des eaux, je m'en tiendrai à celle que j'ai préconisée (3); elle produit un colorant acide, on y emploie une gamme de teintes que l'on prépare une fois pour toutes, le réactif employé est d'une conservation parfaite et ses éléments ne sont pas des curiosités de laboratoire.

Les méthodes colorimétriques, qui sont fondées sur la production de matières colorantes azoïques, ont de plus cet avantage d'être spécifiques. Par ces temps de javellisation courante, c'est une qualité qui a bien sa valeur.

(Laboratoire municipal de la Ville de Paris.)

N° 10. — Monochlorurée. — Préparation de chlorhydrines par action sur les carbures éthyléniques (*Suite*); par André DETŒUF.

(18.11.1921.)

Dans une précédente note (voir *Bulletin* (4), t. 31, p. 102), on a décrit la méthode de préparation de la monochlorurée et son mode

(1) *Chemiker Zeitung*, 1899, n° 43, p. 454.
(2) F. Diénert, Sur le dosage des nitrites. (*Ann. de chim. analyt.*, 1919, p. 4.)
(3) M Lombard, Une méthode pratique de dosage des nitrites dans les eaux potables. (*Soc. Chim.*, (4°), 1913, t. 13, p. 304.)

général d'action sur les carbures éthyléniques. On exposera ci-dessous les résultats expérimentaux obtenus en appliquant cette méthode d'action de la chlorurée sur divers carbures éthyléniques de la série acyclique.

Monochlorhydrine du glycol amylénique $C^5H^{11}OCl$.

Cette chlorhydrine a déjà été obtenue à l'état plus ou moins pur par divers auteurs (Bauer, Carius, Eltekoff, Mokiewsky, Krassousky, Fourneau et Tiffeneau).

On prend :

Solution acide aqueuse de chlorure à 90 gr. par litre.....	1050 cc.
Amylène (P. M. = 70).....	77 gr.

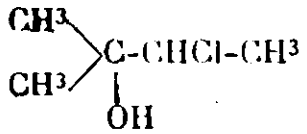
L'acidité exprimée en chlorhydrate d'urée était de 9 gr. par litre.

On ajoute peu à peu l'amylène à la solution de chlorurée en agitant. On ferme hermétiquement. La réaction est extrêmement vive et le mélange s'échauffe fortement. Après 2 heures et demie d'agitation, on constate que tout l'acide hypochloreux a disparu. La vitesse de réaction est ici considérable, sous l'influence de l'acidité du milieu, car près de la moitié du produit a été transformée en dix minutes. Quand la chlorurée a disparu, l'amylène qui surnageait primitivement la solution est précipité au fond du flacon sous forme d'huile. On décante et la liqueur aqueuse est épuisée à l'éther en assez grande quantité, la chlorhydrine étant assez soluble dans l'eau. On réunit ensuite la partie huileuse à l'éther et on lave les liqueurs éthérées au carbonate de soude à 5 0/0, puis à l'eau jusqu'à ce que celle-ci ne soit plus alcaline; on sèche l'éther sur du sulfate de soude anhydre, puis on évapore. Le résidu pèse 117 gr., il atteint en rendement brut 90 0/0 du rendement théorique. Ce résidu est distillé une première fois dans le vide. Une deuxième rectification donne un produit bouillant à 43-45° sous un vide de 15 mm. et à la pression ordinaire à 139-141°. Le poids de la portion 139-141° est de 85 gr. Le rendement en produit pur atteint 70 0/0 du rendement théorique.

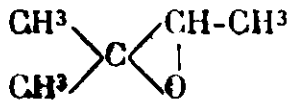
Cette chlorhydrine chauffée à 130° avec de l'acide oxalique sec donne du *chroroamylène*. Celui-ci fournit par action directe du brome un *bibromo-chloroamylène* identique à celui qu'on peut obtenir à l'aide du chloroamylène préparé par action de PCl^5 sur la méthylisopropylcétone, et dont la formule est normalement :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>C=CCl-CH^3$$

On en déduit une nouvelle confirmation de la constitution de la chlorhydrine :



Par action de la potasse alcoolique, la chlorhydrine donne avec un rendement de 40 0/0 l'*oxyde d'amylène* :



Le rendement monte à 75 0/0 en utilisant la méthode de Fourneau et Tiffeneau (action de la potasse sèche en présence d'éther).

L'action de l'oxalate de potasse séché et pulvérisé sur la chlorhydrine à 150° donne, à côté du chloroamylène produit par déshydratation, de la *méthylisopropylcétone*.

L'aniline chauffée avec la chlorhydrine dans les mêmes conditions donne la méthylisopropylcétone avec un rendement de 70 0/0.

Le carbonate de baryte donne par action de la chlorhydrine en présence d'eau à la température d'ébullition le *glycol amylénique* (Eb. = 176-178°) formé par hydratation de l'oxyde d'amylène primitivement formé.

D'une façon générale, l'ensemble de ces réactions confirme les vues de Krassouski qui admet que la production d'oxyde ou de cétone dépend de la réaction du milieu. Si le milieu est alcalin, on obtient de l'oxyde, si au contraire on enlève le chlore par une base dont le chlorure est dissociable, le milieu a des tendances à devenir acide et on obtient la cétone. Enfin l'oxyde en présence d'eau s'hydrate en glycol. La transformation de l'oxyde en cétone peut d'ailleurs, comme je l'indiquerai plus loin, se faire uniquement sous l'influence de la température.

Monochlorhydrine du glycol tétraméthylénique $C^6H^{13}OCl$.

Cette chlorhydrine, déjà obtenue par Eltekow, Krassouski, Henry, Couturier et Delacre suivant diverses méthodes, a été préparée avec le tétraméthyléthylène. Ce carbure s'obtient par déshydratation de l'alcool tertiaire correspondant, lui-même préparé par la méthode de Delacre (action du bromure d'isopropyle sur l'acétone sèche en présence de magnésium). Le rende-

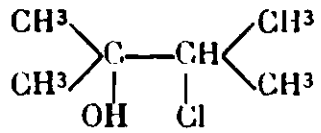
ment en alcool est de 26 0/0. On a effectué sa déshydration par l'acide oxalique sec.

Pour obtenir la chlorhydrine, on a opéré de la façon suivante :

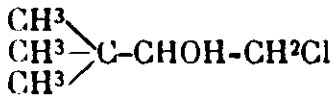
Solution neutre de chlorurée à 327 gr. par litre	70 cc.
Tétraméthyléthylène	21 gr.
Acide acétique	15

Le mélange est homogène, la masse s'échauffe rapidement et l'on refroidit sous un courant d'eau froide. On suit la marche de la réaction par le titrage de la chlorurée restante. Au bout de 24 heures, on étend de 500 cc. d'eau, on agite avec de l'éther, on décante l'éther, lave l'éther au carbonate de soude à 5 0/0 puis à l'eau. On sèche enfin l'éther sur le sulfate de soude desséché et l'on évapore. On obtient en chlorhydrine brute 30 gr. (calculé 34 gr.). On rectifie, on recueille ce qui passe à 45-50° sous un vide de 15 mm. On rectifie de nouveau à la pression ordinaire et l'on recueille la portion 150-152°. Celle-ci cristallise par refroidissement. F. 65°, R' 67 0/0.

La formule du tétraméthyléthylène étant symétrique, il ne peut y avoir qu'une seule chlorhydrine normale de formule :



Quant à la transformation pinacolique qui aurait pu avoir pour résultat la transformation en une chlorhydrine de formule :



son absence est démontrée par la transformation de la chlorhydrine en oxyde de tétraméthyléthylène. En effet, celle-ci traitée à froid par un excès de potasse pulvérisée en présence d'éther donne l'oxyde avec un rendement de 88 0/0 et celui-ci fournit de la pinacone en présence d'eau à froid. On ne constate pas la présence de pinacoline; la transformation en pinacoline doit être, comme précédemment, sous la dépendance de l'acidité du milieu.

Monochlorhydrine du glycol hexylénique $C^6H^{13}OCl$.

Cette chlorhydrine déjà décrite par Domac puis Henry, résulte de l'action de la chlorurée sur le β-hexylène obtenu en traitant par

la potasse alcoolique l'iodure d'hexyle de la mannite. Pour la préparer on a pris :

Solution aqueuse de chlorurée à 94gr,50 par litre.....	240 cc.
β-Hexylène (P. M. = 84).....	22 gr.

L'acidité exprimée en acide chlorhydrique était de 4gr,55 par litre, soit 12 gr. en chlorhydrate d'urée. On a agité mécaniquement. L'opération, beaucoup plus lente que dans le cas précédent a duré environ 50 heures. Le produit de la réaction a été épuisé à l'éther à plusieurs reprises et celui-ci décanté a été lavé au carbonate de soude à 5 0/0 et à l'eau jusqu'à ce que le tournesol ne vire plus. On a séché sur le sulfate de sodium anhydre, distillé l'éther et rectifié à la pression ordinaire. Ayant opéré sur 22 gr. de carbure on a obtenu 32 gr. de produit brut, soit un rendement de 93 0/0. Après la rectification on a recueilli 20 gr. d'un produit bouillant à 169-171° sous 753 mm. et à 70° sous 15 mm. Le rendement en produit pur a donc été de 60 0/0.

Cette chlorhydrine oxydée par le bichromate en milieu acétosulfurique donne en séparant le produit d'oxydation par entraînement à la vapeur d'eau un produit de nature cétonique qui ne se combine pas au bisulfite : l'*éthyl-propylcétone α-chlorée* (Eb. 166-168°), ce qui permet de conclure pour la chlorhydrine à la formule suivante de constitution :

$$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}CHCl\text{-}CH^3$$

Traitée, soit par la potasse alcoolique, soit par la potasse sèche en présence d'éther anhydre, la chlorhydrine donne de l'*oxyde d'hexylène* (Eb. 110-112°) $CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}\underset{\underset{O}{\diagup\diagdown}}{CH\text{-}CH}\text{-}CH^3$.

Avec le carbonate de baryte, on obtient également de l'oxyde d'hexylène et non le glycol correspondant.

Il n'y a en réalité ni acidité du milieu, ni élévation suffisante de température qui puisse provoquer la transformation en cétone.

Monochlorhydrine du glycol isoheptylénique $C^7H^{15}OCl$.

Cette chlorhydrine non encore préparée correspond à l'isoheptylène $CH^3\text{-}\underset{\underset{CH^3}{|}}{CH}\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH = CH^2$. On a préparé ce carbure suivant la méthode décrite par André en condensant le bromure d'isobutylmagnésium avec l'iodure d'allyle. Le rendement a été de 34 0/0.

Pour obtenir la chlorhydrine, on prend :

Solution acide de chlorurée à 94 gr. par litre...	42 cc.
Acidité exprimée en HCl par litre.....	3gr,20
Isoheptylène (P. M. = 98).....	42 gr. (calc. 40 gr.)

L'opération a été arrêtée quand 98 0/0 du chlore actif ont été absorbés. On a épuisé à l'éther, lavé l'éther au carbonate de soude à 5 0/0 jusqu'à ce que l'acidité fût disparue, puis à l'eau, séché la liqueur éthérée sur le sulfate de sodium anhydre et évaporé l'éther. Le résidu, en opérant sur 42 gr. de carbure, pesait 61 gr., soit un rendement brut de 85 0/0.

Ce liquide se décompose par distillation à la pression ordinaire en perdant de l'acide chlorhydrique. Dans le vide il passe à 95-100° sous 23 mm. avec point fixe à 97-98°.

Le rendement en produit pur a été de 60 0/0. Le produit présente une odeur assez agréable, quoique légèrement piquante, $D_0 = 1,044$, $n_{14} = 1,45662$.

La constitution peut être établie comme précédemment par oxydation avec le mélange chromique. L'opération se fait à la température du bain-marie bouillant. Par entraînement à la vapeur d'eau on sépare un liquide à odeur piquante bouillant après rectification à 118° sous 40 mm. Rendt 60 0/0. Le produit se combine au bisulfite et est de nature cétonique : c'est la *chlorométhylisoamylcétone* (*méthyl-2-chloro-6-hexanone-5*) $CH^3\text{-}\underset{\underset{CH^3}{|}}{CH}\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^2Cl$,

ce qui permet de donner à la chlorhydrine la formule de constitution suivante :

$$CH^3\text{-}\underset{\underset{CH^3}{|}}{CH}\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}CH^2Cl$$

Sous l'influence de l'alcoolate de sodium, la chlorhydrine donne l'*éther monéthylique du glycol heptylénique* (Eb. 198°). Avec la soude alcoolique ou la potasse sèche en présence d'éther anhydre, on a l'*oxyde d'heptylène* $CH^3\text{-}\underset{\underset{CH^3}{|}}{CH}\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}\underset{\underset{O}{\diagup\diagdown}}{CH\text{-}CH^2}$ (Eb. 140-145°).

On ne constate pas de production de cétone en conformité avec les vues précédentes.

Monochlorhydrine du glycol octylénique $C^8H^{17}OCl$.

La chlorhydrine octylénique n'avait été obtenue qu'à l'état de mélange par de Clermont. Pour la préparer à l'aide de caprylène

pur, on a préparé ce dernier avec le méthyl-hexyl-carbinol. On a d'abord fait l'éther acétique de cet alcool avec l'anhydride acétique (Eb. 192-194°). Cet acétate a été ensuite transformé en iodure avec l'acide iodhydrique. Enfin par action de l'éther iodhydrique sur la potasse alcoolique on a obtenu avec un rendement de 30 0/0 à partir de l'alcool le caprylène CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-CH^2-$CH=CH$-CH^3. Eb. 125° sous 755 mm. $D_0 = 0,741$, $n_{20} = 1,41456$.

On a préparé la chlorhydrine comme les précédentes. On prend :

Solution acide aqueuse de chlorurée à 95 gr. par litre	600 cc.
Octylène (éb. 125°) (P. M. = 112)	70 gr. (calc. 63gr,8)

L'acidité exprimée en HCl était de 3gr,60 par litre.

On agite mécaniquement. La réaction est plus lente à se faire que pour les chlorhydrines précédentes. Plusieurs jours d'agitation mécanique sont nécessaires : encore l'opération n'est-elle pas complètement terminée au bout de ce temps.

Quand on arrête l'opération, le produit obtenu étant complètement insoluble dans l'eau, on décante, lave au carbonate de soude et à l'eau, on obtient brut en partant de 64 gr. de caprylène 86 gr. de produit, soit un rendement de 92 0/0.

On sèche sur le chlorure de calcium et rectifie dans le vide. Après deux rectifications, on arrive à un produit bouillant à 99-110° sous 14 mm. correspondant à un rendement en produit pur de 50 0/0, $d_0 = 1,001$, $n_{19} = = 1,45232$.

La démonstration de la constitution a ici encore été faite au moyen du produit d'oxydation. On opère au bain-marie bouillant avec le mélange chromique. Par entraînement à la vapeur d'eau, on sépare un produit bouillant à 92° sous 16 mm. Il a les caractères d'une cétone, mais ne se combine pas au bisulfite. Il répond en conséquence à la formule suivante :

$$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CHCl\text{-}CH^3$$

La semicarbazone qui se forme difficilement fond à 145°.

Afin de confirmer la constitution de cette cétone, on a préparé directement la *β-chlorométhylhexylcétone* par action sur la méthylhexylcétone de la chlorurée qui agit dans ce cas comme chlorurant.

Cette cétone peut être obtenue avec un rendement de 50 0/0. Elle bout à 85-90° sous 15 mm. et fond vers 25°. La semicarbazone fond à 133° : par ébullition avec l'eau, elle perd de l'acide chlorhydrique et se cyclise. La β-chlorométhylhexylcétone est

donc nettement différente de la cétone obtenue par oxydation de la chlorhydrine, laquelle répond par suite à la formule :

$$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}CHCl\text{-}CH^3$$

La chlorhydrine traitée par la potasse sèche en présence d'éther anhydre ou la soude alcoolique donne l'*oxyde d'octylène* $CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}\underset{\underset{O}{\diagup\diagdown}}{CH\text{-}CH}\text{-}CH^3$, Eb. 70-75° sous 18 mm., $d_{18} = 0{,}858$, $n_{18} = 1{,}42085$.

Cet oxyde distillé à la pression ordinaire se transforme partiellement en la méthylcétone correspondante.

Le carbonate de baryte en présence d'eau donne également l'oxyde d'octylène, l'aniline donne la *méthylhexylcétone* : l'alcoolate de sodium donne l'oxyde. En réalité, si la température est suffisamment élevée ou si le milieu peut devenir acide, il y a transformation plus ou moins complète de l'oxyde d'éthylène d'abord formé en la méthylcétone correspondante.

(*A suivre.*)

(Thèse de doctorat ès sciences physiques. Faculté de Pharmacie de Paris.)

N° 11. — Monochlorurée. — Préparation de chlorhydrines par action sur les carbures éthyléniques (*Suite*); par André DETŒUF.

(18.11.1921).

Dans deux notes précédentes (voir *Bull.* (4), t. 31, p. 102 et 169) on a exposé la méthode de préparation de la chlorurée, son mode d'action sur les carbures éthyléniques et les résultats obtenus avec divers carbures de la série acyclique.

On exposera dans ce qui suit les résultats auxquels on est arrivé avec divers carbures cycliques et les conclusions générales qui découlent de l'ensemble du travail.

Monochlorhydrine du glycol styrolénique C^8H^9OCl.

Cette chlorhydrine n'avait pas encore été préparée : on a utilisé du styrolène (Eb. = 140-145°) provenant de l'acide cinnamique.

On a opéré comme pour les carbures de la série acyclique; on a pris :

Solution aqueuse neutre de chlorurée à 69 gr. par litre	250 cc.
Acide acétique crist.	10 gr.
Styrolène	20 gr. (calc. 19 gr.)

Dès qu'on ajoute le styrolène, la réaction est très vive. Le produit formé, plus dense, se dépose à la partie inférieure; il est coloré; 12 heures sont suffisantes pour que la transformation soit complète. Au début la réaction est très rapide, il se produit d'ailleurs un échauffement appréciable. Le produit déposé est simplement décanté et lavé au carbonate de soude à 5 0/0, puis à l'eau à plusieurs reprises. On sèche sur le sulfate de sodium anhydre et rectifie. Après deux rectifications, le produit bout en majeure partie à 125-130° sous 17 mm. avec point fixe à 128°. Le rendement en produit brut (obtenu 32 gr.) est de 95 0/0, en produit pur de 70 0/0 $d_0 = 1.225$ $n_{17} = 1,55405$.

La chlorhydrine oxydée à douce température par le bichromate en solution acéto-sulfurique donne par entraînement du produit de réaction à la vapeur d'eau la *chloro-acétophénone* (Eb. = 140° sous 15 mm.) F. 60°. Semicarbazone : F. 160° au bloc. On a préparé d'autre part cette *chloro-acétophénone* par chloruration directe de l'acétophénone à l'aide de la chlorurée F. 58°. R' 25 0/0. Semicarbazone F. 160° au bloc. L'identité des points de fusion des semicarbazones permet de conclure à l'identité des cétones C^6H^5-CO-CH^2Cl ce qui donne pour la chlorhydrine la formule :

$$C^6H^5\text{-}CHOH\text{-}CH^2Cl$$

Avec la potasse alcoolique, la chlorhydrine donne l'*oxyde de styrolène* $C^6H^5CH\text{-}CH^2$ sans aldéhyde phénylacétique.

O

Par action de l'alcoolate de sodium, on obtient l'*éther éthylique du glycol styrolénique* $C^6H^5.CHOH.CH^2O.C^2H^5$ (Eb. = 240-245° sous 760 mm.) $d_0 = 1.054$.

Monochlorhydrine du glycol cyclohexénique $C^6H^{11}OCl$.

La chlorhydrine dérivée du cyclohexène avait été entrevue par Fortey qui ne l'avait pas obtenue à l'état de pureté.

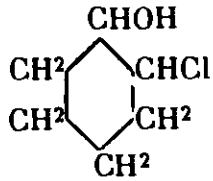
Elle a été préparée comme les précédentes en mettant en œuvre :

Solution aqueuse neutre de chlorurée à 62gr,80 par litre	335 cc.
Acide acétique crist.	20
Cyclohexène (P. M. = 82)	20 gr. (calc. 18 gr.)

La réaction est très rapide si l'on agite mécaniquement. Le produit formé est plus dense que l'eau. Après 25 minutes d'agitation la liqueur titre seulement par centimètre cube 0,04 de chlore actif et, après une heure, il n'y a plus trace d'iode mis en liberté.

On ajoute de l'éther au produit de la réaction et celui-ci décanté est lavé d'abord au carbonate de soude à 5 0/0, puis à l'eau. On sèche cet éther sur le sulfate de soude anhydre et l'on distille. Le résidu indique par son poids (25 gr. sur 35 gr. calculé) un rendement brut de 75 0/0. Rectifié, le produit ne distille pas à la pression ordinaire; dans le vide, après deux rectifications, on obtient une portion bouillant à 84-85° sous 16 mm. et pesant 18 gr., soit un rendement en produit pur de 54 0/0. Par refroidissement, le produit cristallise : le point de fusion au thermomètre plongeant dans la masse est de 8°. $d_0 = 1.138$; $n_{20} = 1.49097$.

Cette chlorhydrine répond forcément à la constitution :



On n'a pas pu isoler les deux stéréoisomères possibles. Par oxydation à l'aide du bichromate en solution acéto-sulfurique, cette chlorhydrine donne de l'*alpha chlorocyclohexanone* avec un rendement de 57 0/0 Eb. = 88-90° sous 16 mm. Fusion 23°. L'alpha chlorocyclohexanone préparée par action directe de la chlorurée sur la cyclohexanone a été obtenue avec un rendement de 80 0/0 : elle possède les mêmes constantes physiques que la précédente.

La chlorhydrine traitée à froid par la potasse en présence d'éther anhydre donne l'*oxyde de cyclohexyle* Eb. = 130-132°. Rendement 80 0/0.

Monochlorhydrine du glycol menthénique 4.7 $C^{10}H^{19}OCl$.

Non encore préparée elle correspond au menthène 4.7 produit de déshydratation de l'hydroterpinéol. On met en œuvre :

Solution aqueuse neutre de chlorurée à 77 gr. par litre	145 cc.
Acide acétique crist.	15
Menthène (P. M. = 138)	30 gr. (calc. 27 gr.)

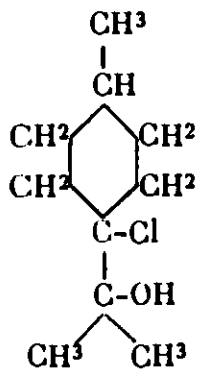
La fixation do l'acide hypochloreux est assez rapide. Il suffit d'agiter 3 heures à l'agitateur mécanique. A la fin de l'opération, le produit transformé est plus dense que l'eau et se rassemble au fond du flacon. On épuise à l'éther à trois reprises, lave au carbonate de soude à 5 0/0, jusqu'à alcalinité, puis à l'eau jusqu'à neutralité. On sèche l'éther et distille. Le résidu pèse 40 gr., soit un rendement brut de 97 0/0. On rectifie dans le vide, on obtient trois portions : La première bout à 80-95° sous 15 mm. et a une odeur de menthène;

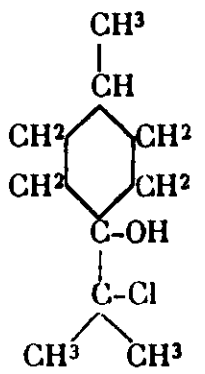
La deuxième bout à 95-100° et a une odeur de menthe;

La troisième bout à 110-130° et est inodore. Le produit, qui est distillé dans un ballon à col droit, passe en se décomposant en partie avec perte d'acide chlorhydrique. La portion la plus élevée 110-130° est rectifiée à nouveau avec précaution dans un ballon de Wurtz au bain d'huile et lentement. On recueille une portion bouillant assez régulièrement à 120-125° sous 14 mm.

Le produit présente l'odeur un peu piquante des dérivés chlorés. Obtenu 15 grs. Rend^t 40 0/0; $d_0 = 1.063$; $n_{20} = 1,48422$.

On n'a pu déterminer de façon précise si la chlorhydrine répondait à l'une ou l'autre des formules stéréoisomères possibles ou aux deux simultanément :





Traitée par la potasse sèche en présence d'éther anhydre ou par la potasse alcoolique, on obtient l'*oxyde de menthyle* Eb. 180-185° à la pression ordinaire R^t 65 0/0.

Monochlorhydrine du glycol camphénique $C^{10}H^{16}ClOH$

Cette chlorhydrine avait été seulement obtenue à l'état de mélange avec une dichlorhydriue par Slawinski. On met en œuvre :

Solution neutre de chlorurée à 504 gr. par litre	100 cc. (calc. 82 cc.)
Camphène (P. M. = 136)	60 gr.
Acide acétique cristallisable	60 cc.

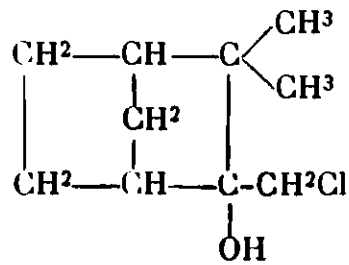
On dissout le camphène dans l'acide acétique et l'on ajoute la solution acétique à la chlorurée. Celle-ci est prise en quantité un peu supérieure à la théorie afin de faire en sorte que tont le camphène soit transformé, car la séparation ultérieure du camphène non attaqué d'avec la chlorhydrine est difficile. On agite le tout; au début il y a un échauffement assez notable et il est nécessaire de refroidir sous un courant d'eau. On termine en agitant mécaniquement. La vitesse d'absorption de l'acide hypochloreux est assez rapide et l'opération dure 24 heures. La réaction étant terminée, on étend d'eau et l'on épuise à l'éther à trois reprises.

L'éther est lavé d'abord avec une solution de CO^3Na^2 à 5 0/0, puis à l'eau; on sèche sur le sulfate de soude anhydre et l'on évapore. Le résidu qui pèse 80 gr. en partant de 60 gr de camphène constitue la chlorhydrine brute.

Celle-ci cristallise par repos, mais elle renferme généralement un peu de camphène qui n'a pas réagi. On peut éliminer ce produit en distillant dans un courant de vapeur d'eau : il passe dans les premières parties. Ce qui passe ensuite est la chlorhydrine purifiée qui cristallise immédiatement, mais ce traitement altère souvent une petite partie du produit. On fait recristalliser dans l'alcool à plusieurs reprises jusqu'à ce qu'on obtienne des cristaux ayant la teneur voulue en chlore. F. 96°, Eb. = 125-130° sous 14 mm. Rendement en chlorhydrine purifiée 80 0/0.

La détermination de la constitution de cette chlorhydrine a été tentée à l'aide de l'oxydation par le bichromate en milieu acéto-sulfurique. La réaction se fait à froid et est achevée au bain-marie. Par entraînement à la vapeur d'eau, on sépare un produit fondant à 94-95° et qui est le *camphre monochloré-α*.

L'oxydation change donc la nature du noyau, mais l'absence de dérivés aldéhyques ou acides montre que l'oxhydrile ne se trouve pas sur le CH^2 terminal et que par suite la chlorhydrine doit répondre à la constitution :



La chlorhydrine traitée par la potasse alcoolique donne de l'aldéhyde camphénylanique (Eb. = 93-94° sous 15 mm.) provenant de l'isomérisation de l'oxyde d'éthylène d'abord formé. Celui-ci s'oxyde à l'air en l'acide correspondant.

Conclusions.

La chlorurée fonctionnant comme source d'acide hypochloreux et utilisée directement sous forme de la solution où elle s'est formée à l'état neutre et titrant jusqu'à 20 0/0 d'acide hypochloreux, permet de préparer les chlorhydrines avec des rendements variant de 60 à 80 0/0.

L'étude de la constitution de ces chlorhydrines amène aux déductions suivantes :

Dans la série acyclique :

a. Quand les carbones qui supportent la fonction éthylénique sont de substitution inégale, l'oxhydryle se porte de préférence sur le carbone le plus substitué;

b. Quand les carbones qui supportent la fonction éthylénique sont de substitution égale, l'oxhydryle se porte de préférence sur le carbone le plus éloigné de l'extrémité de la chaîne;

c. Quand la fonction éthylénique est terminale, le chlore se porte de préférence sur le carbone primaire et l'oxhydryle crée une fonction alcool secondaire.

D'autre part, l'enlèvement à ces chlorhydrines des éléments de l'acide chlorhydrique par divers réactifs (alcalis, carbonates alcalino-terreux, amines cycliques, etc.) conduit suivant les conditions aux oxydes d'éthylène, aux cétones ou aux glycols.

a) Si le milieu est alcalin et si l'opération se fait à basse température, on obtient l'oxyde d'éthylène correspondant;

b) Si le milieu est alcalin, mais que l'élévation de température soit suffisante, on peut dans certains cas obtenir la cétone par suite de la transposition moléculaire de l'oxyde d'éthylène primitivement formé;

c) Si le milieu a des tendances à devenir acide par suite de la dissociation du chlorure formé par combinaison du chlore avec la base mise en jeu, on obtient encore la cétone;

d) Si le milieu reste neutre et qu'on se trouve en présence d'eau, on peut obtenir le glycol, si l'oxyde d'éthylène a la faculté de s'hydrater dans les conditions opératoires.

Dans la série cyclique :

a) L'oxhydryle se place de préférence sur le carbone le plus substitué et attaché au noyau.

b) L'action des alcalis en milieu éthéré ou alcoolique dilué donne des oxydes d'éthylène qui paraissent beaucoup plus stables que dans la série acyclique, sauf cependant pour la chlorhydrine du camphène dont l'oxyde d'éthylène se transforme instantanément en aldéhyde camphénylique.

Thèse de doctorat ès sciences physiques. Faculté de Pharmacie de Paris.

N° 12. — Action du sodammonium sur la pyridine. Préparation de l'hydrate de tétrahydrodipyridile. Note de MM. P. LEBEAU et M. PICON.

(23.12.1921).

Anderson en 1870 (1) a étudié l'action du sodium sur la pyri-

(1) Anderson, *Annalen der Chemie*, 1870, t. 154, p. 270.

dine. Il faisait réagir ce métal sur la base à une température voisine de 80°. Dans ces conditions, l'action du sodium est complexe et la distillation fractionnée du corps obtenu peut, en outre, entraîner sa pyrogénation. Il a isolé, parmi les produits de cette réaction, notamment la dipyridine $C^{10}H^{10}N^2$.

Anderson admettait qu'il se formait comme produit intermédiaire un composé sodé substitué, la dipyridine disodée $C^{10}H^8N^2Na^2$.

Plus tard, Weidel et Russo (1) ont isolé par l'action du bichlorure de mercure sur les mêmes produits de distillation, quatre nouvelles bases azotées.

En 1914 et 1916, Emmert (2) a préparé par agitation pendant deux jours, à froid, du sodium avec la pyridine, deux dérivés d'addition : la mono et la dipyridine sodium : C^5H^5NNa et $(C^5H^5N)^2Na$.

Le même auteur, en 1921 (3), a essayé d'obtenir des dérivés méthylés, benzylés à partir de la monopyridine sodium et des éthers halogénés correspondants, mais les composés qui ont pris naissance n'ont pu être isolés et caractérisés.

L'action de l'eau, réalisée tout d'abord par l'addition d'éther humide à ce composé sodé, puis par agitation avec des traces d'eau pendant 4 à 5 jours, lui a fourni finalement environ 25 0/0 d'une résine et 75 0/0 d'une masse jaune visqueuse soluble dans l'éther. Cette dernière possède la composition du tétrahydrodipyridile $C^{10}H^{12}N^2$. D'après Emmert ce corps est très altérable ; son oxydation donne un composé jaune ayant fourni à l'analyse des résultats conduisant à une composition comprise entre celles correspondantes aux deux formules suivantes : $C^{10}H^{12}ON^2$ et $C^{10}H^{12}ON^2H^2O$. L'auteur n'a pas étudié d'autres propriétés de ce corps altérable.

La pyridine tombant goutte à goutte dans le sodammonium réagit violemment en donnant des produits condensés. Si on prend soin de refroidir préalablement la pyridine à —60°, la réaction est plus régulière et conduit à la préparation d'un dérivé sodé de la pyridine. A cette température la décoloration du sodammonium est obtenue après l'intervention d'une molécule de pyridine pour un atome de sodium du sodammonium. Si l'on ajoute une quantité insuffisante de pyridine de manière à rester en présence d'un notable excès de sodammonium et si on aban-

(1) Weidel et Russo, *Monatshefte fur Chemie*, 1882, t. 3, p. 850.

(2) Emmert, *Ber. der deut. Chem. Gesell*, 1914, t. 47, p. 2598 et 1916, t. 49, p. 1060.

(3) Emmert, *Ber. der deut. Chem. Gesell*, 1921, t. 54, p. 204.

donne à l'autoclave jusqu'à la température ordinaire, on reconnaît qu'il n'y a encore qu'un seul atome de sodium fixé pour une molécule de pyridine.

Le produit ainsi préparé se présente après évaporation de l'ammoniac liquide sous la forme d'un solide jaune pâle retenant de l'ammoniac. Placé dans le vide il prend peu à peu une teinte violacée, mais il contient encore de l'ammoniac et son analyse conduit à la formule $(C^5H^5NNa)^2NH^3$. [Trouvé : $(C^5H^5NNa)^2(NH^3)^{1.06}$].

Le dérivé monosodé ammoniacal de la pyridine prend feu à l'air et détone comme l'iodure d'azote. Il rappelle par ses propriétés la pyridine sodium obtenue par Emmert.

Nous avons fait réagir le dérivé sodé ammoniacal sur les iodures de méthyle et de propyle, sur le chlorure d'amyle tertiaire et sur le bichlorure d'éthylène. Dans tous les cas il se forme des produits basiques, solubles dans l'éther, très altérables et dont il ne nous a pas été possible d'obtenir des sels cristallisés.

Au cours de ces essais nous avons cependant réussi à préparer un composé bien défini et peu altérable correspondant à un hydrate de tétrahydrodipyridile ou à un polymère de ce corps.

Il se forme quand on décompose le dérivé sodé, en présence d'éther, d'abord par un peu d'alcool à 95°, puis par additions successives de petites quantités d'eau. L'éther et l'alcool sont éliminés par évaporation dans le vide et le résidu traité par l'eau fournit un solide blanc jaunâtre avec un rendement de 85 0/0 de la pyridine employée.

Le mode opératoire est le suivant : On introduit 3 grammes de sodium dans un appareil composé d'un ballon dont le col est muni à la base d'une tubulure le mettant en relation avec un petit réservoir cylindrique pourvu d'un tube de dégagement. Ce dispositif permet de plonger facilement l'ensemble de l'appareil dans un même bain réfrigérant. Le sodium est mis dans le ballon préalablement rempli d'hydrogène sec par la tubulure du réservoir cylindrique, puis on condense 60 cc. d'ammoniac liquide. Lorsque le sodammonium a été formé par agitation légère jusqu'à disparition du sodium, on laisse l'ammoniac se dégager lentement. Par le tube qui avait précédemment servi à l'arrivée de l'hydrogène, puis à celle de l'ammoniac, on introduit un poids de pyridine inférieur de 10 0/0 à la quantité théorique. Cette pyridine qui reste dans le réservoir cylindrique peut être refroidie à — 60° avant d'entrer en réaction. Dès que l'ensemble de l'appareil a atteint cette température, on l'incline de manière à faire couler lentement la pyridine dans le sodammonium.

Lorsque la réaction est terminée, il reste un léger excès de sodium; on laisse l'ammoniac se dégager pendant une nuit. Le produit restant a une couleur indigo. On le reprend à l'abri de l'air par 30 cc. d'éther, de l'ammoniac se dégage pendant quelques instants; on ajoute ensuite 20 cc. d'alcool à 95°. On constate un dégagement de chaleur, mais la présence d'éther empêche la température de s'élever d'une façon notable et le liquide reste incolore. Après 15 à 20 minutes, on termine la décomposition du produit par addition do 10 cc. d'eau.

Le mélange obtenu est trouble; on le verse dans une fiole conique en verre épais et remplie d'hydrogène. On évapore presque complètement l'éther et l'alcool dans le vide avec légère rentrée d'hydrogène. On additionne de 100 cc. d'eau dans l'atmosphère d'hydrogène et on agite. Il se sépare une huile plus légère que l'eau, qui est décantée, puis lavée 2 fois avec 100 cc. d'eau toujours dans un courant d'hydrogène. Après chaque addition d'eau, on agite énergiquement, puis l'on décante. L'huile est enfin débarrassée de la plus grande partie de l'eau en la jetant sur deux doubles de papier disposés sur un entonnoir à plaque perforée. On obtient une masse pâteuse que l'on transporte avec le papier même dans un dessiccateur à potasse dans lequel on fait le vide. Ces opérations doivent être faites aussi rapidement que possible, car le produit est altérable tant qu'il n'est pas desséché. Après quelques heures, la masse visqueuse s'est complètement transformée en un produit solide qui se sépare facilement du papier après dessiccation complète.

Les produits ainsi préparés et provenant de deux opérations différentes ont donné à l'analyse les résultats suivants :

	C.	H.	N.	O.
Échantillon I : trouvé	67.85	7.85	15.24	9.06
— —	»	7.88	»	»
— II : trouvé	68.03	7.77	15.67	8.53
Théorie pour : C^5H^5N	»	»	17.72	»
— C^5H^6N	»	»	17.5	»
— $(C^5H^6N)^2O$	68.20	6.82	15.91	9.07
— $(C^5H^6N)^2H^2O$	67.41	7.87	15.78	8.99

Les résultats analytiques se rapprochent de la composition d'un hydrate de tétrahydrodipyridile de formule $(C^5H^6N)^2H^2O$.

Cet hydrate est extrêmement peu soluble dans l'eau; il est à peu près insoluble dans l'alcool, l'éther, l'acétone, le sulfure de carbone, l'éther de pétrole, l'acétate d'amyle, le chloroforme, l'alcool amylique et la pyridine.

Il se dissout bien dans les acides concentrés : sulfurique, chlorhydrique, azotique, acétique ; mais les solutions sont très rapidement altérables. La solution acétique fournit des résultats très inconstants, lorsqu'on cherche à l'utiliser en vue de déterminations cryoscopiques.

Avec les acides dilués on obtient également des solutions très altérables. On a expérimenté avec les acides dilués suivants : chlorhydrique, sulfurique, phosphorique, iodique, formique, acétique, butyrique, tartrique, lactique.

Les solutions chlorhydriques donnent des précipités, mais toujours amorphes avec la soude, le chlorure stanneux, les acétates de sodium et d'ammonium, l'oxalate, l'hyposulfite, le molybdate et le perchlorate de sodium; l'arséniate, le persulfate et le chromate de potassium.

Il en est de même avec tous les réactifs des alcaloïdes. Nous avons analysé le chlorhydrate, le sulfate, le chloromercurate et l'iodométhylate de ce corps.

Le chlorhydrate contient de 17,74 à 18,3 0/0 de chlore. Ce chiffre est assez voisin de la teneur en chlore 18,06 0/0 du chlorhydrate de formule $(C^5H^6N)^2HCl$ dans lequel la molécule d'eau de l'hydrate est remplacée par une molécule d'acide. Ce chlorhydrate est fortement coloré, mais il est soluble dans l'eau.

D'essais physiologiques, il résulte que, pour le cobaye, ce sel est nettement plus toxique que les sels correspondants de pyridine et de pipéridine. La dose mortelle est de $0^{gr},15$ par kilo (mort après 30 minutes).

Le sulfate est un produit très coloré, très altérable, d'abord soluble, puis insoluble dans l'eau. Des échantillons provenant de préparations différentes donnent à l'analyse 26,11 à 30,83 0/0 de SO^4H^2, alors que le corps $(C^5H^6N)^4SO^4H^2$ a une teneur de 23,44.

Le chloromercurate contient de 39,72 à 41,88 0/0 de mercure et 23,6 à 23,8 de chlore au lieu de 42,78 de mercure et 22,77 de chlore pour $(C^5H^6N)^2.HCl.HgCl^2$.

L'iodométhylate renferme 48,2 0/0 d'iode au lieu de 54,97 dans le composé $(C^5H^6N)^2H^2O2CH^3I$.

En résumé, le sodammonium en réagissant sur la pyridine fournit instantanément à —40° un dérivé d'addition monosodé ammoniacal. Après l'action du vide, le composé à pour formule $C^5H^5NNa.NH^3$. On peut obtenir un grand nombre de dérivés de ce corps, mais ils sont très altérables. Cependant, l'action de l'éther, de l'alcool et de l'eau permet d'isoler un produit parfaitement stable, le monohydrate de tétrahydrodipyridile $(C^5H^6N)^2H^2O$.

Ce corps, insoluble dans tous les dissolvants organiques, se dissout dans un certain nombre d'acides dilués ou concentrés. Ces solutions très altérables laissent par évaporation des résidus non cristallisés.

Le chlorhydrate présente une composition constante et peut être considéré comme bien défini. Sa solution précipite par tous les réactifs des alcaloïdes et par un certain nombre de sels alcalins d'acides faibles. Tous les précipités obtenus sont amorphes.

L'hydrate de tétrahydrodipyridile est le premier corps nettement stable obtenu dans la série de la monohydropyridine.

N° 13. — Du dosage du calcium et du magnésium dans différents milieux salins par E. CANALS (*suite et fin*).

(26.11.1921.)

Les précédentes notes (1) ont démontré combien le dosage du calcium et du magnésium est délicat lorsque ces éléments se trouvent dans des milieux complexes.

Dans le but d'être complet, j'ai en outre examiné, comment se comportait le dosage du magnésium, lorsque ce métal se trouvait en présence de grandes quantités de sels alcalins, ce qui a lieu dans le cas des cendres des plantes halophiles.

Sulfate de potassium et sulfate de magnésium.

La solution de SO^4K^2 est préparée avec un sel chimiquement pur et telle que 1 cc. renferme 0gr,050 d'ion K. La solution de SO^4Mg renferme approximativement par centimètre cube, dix fois moins d'ion Mg. On mélange les deux solutions, on ajoute 10 cc. solution AzH^4Cl à 1/10, 5 cc. ammoniaque et 10 cc. solution PO^4Na^2H à 1/10. 12 heures après on recueille le précipité et lave jusqu'à ce que les eaux de lavage acidulées par acide azotique ne précipitent plus par $BaCl^2$. On calcine et pèse.

			Résultats en $P^2O^7Mg^2$.
			gr
I	Sol. $SO^4Mg = 10^{cc}$ Sol. $SO^4K^2 = 20^{cc}$	(50 mgr ion K par cc.)	0,240
II	Sol. $SO^4Mg = 10^{cc}$ Sol. $SO^4K^2 = 10^{cc}$ H^2O dist. $= 10^{cc}$	.....	0,2375
III	Sol. $SO^4Mg = 10^{cc}$ Sol. $SO^4K^2 = 10^{cc}$ H^2O dist. $= 10^{cc}$	.....	0,2355
IV	Sol. So^4Mg seul $= 10^{cc}$	.....	0,236

(1) Voir *Bull. Soc. chim.* (4), 1918, t. 23, p. 422; 1919, t. 25, p. 90 et 665; 1921, t. 29, p. 152 et 583.

Sulfate de sodium et sulfate de magnésium.

L'expérience a été conduite comme précédemment; voici les résultats :

		Résultats en $P^2O^7Mg^2$.
I	Sol. $SO^4Mg = 10^{cc}$, Sol. $SO^4Na^2 = 20^{cc}$ (50 mgr. ion Na par cc.).....	gr 0,240
II	Sol. $SO^4Mg = 10^{cc}$, Sol. $SO^4Na^2 = 10^{cc}$, H^2O dist. $= 10^{cc}$	0,2385
III	Sol. $SO^4Mg = 10^{cc}$, Sol. $SO^4Na^2 = 1^{cc}$, H^2O dist. $= 19^{cc}$	0,238
IV	Sol. $SO^4Mg = 10^{cc}$.....	0,236

Chlorure de sodium et sulfate de magnésium.

Même technique que précédemment; les eaux de lavage seulement sont essayées à NO^3Ag au lieu de $BaCl^2$.

		Résultats en $P^2O^7Mg^2$.
I	Sol. $SO^4Mg = 10^{cc}$, Sol. $NaCl = 20^{cc}$ (50 mgr ion Na par cc.).....	gr 0,234
II	Sol. $SO^4Mg = 10^{cc}$, Sol. $NaCl = 10^{cc}$, H^2O dist. $= 10^{cc}$	0,232
III	Sol. $SO^4Mg = 10^{cc}$, Sol. $NaCl = 1^{cc}$, H^2O dist. $= 19^{cc}$	0,2295
IV	Sol. SO^4Mg seul $= 10^{cc}$.....	0,230

Ces résultats montrent bien, que la présence de grandes quantités de sels alcalins n'entrainent pas de grosses erreurs dans le dosage du magnésium. En effet, dans les expériences I ou les ions K et Na se trouvent être dix fois plus abondants que l'ion Mg, on ne constate qu'une différence de 4 milligrammes avec le résultat exact.

Donc à la condition d'opérer avec des solutions relativement diluées, on obtiendra de bons résultats.

Ainsi se trouvent exposés les divers points de l'étude sur le dosage du calcium et du magnésium dans différents milieux salins, étude que j'avais annoncée et ébauchée, dans ce même *Bulletin*, en décembre 1918.

Dosage du calcium et du magnésium dans quelques plantes de la région méditerranéenne.

Un des derniers mémoires importants sur la répartition d'un élément minéral dans le règne végétal est celui de STOKLASA et de ses collaborateurs, sur la diffusion de l'aluminium dans les plantes ; ses conclusions intéressantes, et peut-être aussi l'affinité du magnésium pour l'aluminium dans les phénomènes d'adsorption que j'ai examinés dans une note précédente, m'ont incité à doser comparativement le magnésium dans les plantes xérophiles et hygrophiles de la végétation méditerranéenne.

J'ai en même temps dosé le calcium dans ces même plantes afin d'examiner les variations du facteur de Lœw.

I. — *Technique.*

Les plantes ou parties de plantes étant séchées à 100°, jusqu'à poids constant, sont ensuite incinérées. D'habitude, je dessèche 100 grammes de plantes fraîches et prélève 5 grammes de produit sec pour l'incinération.

Pour cette dernière opération, j'ai suivi exactement la technique indiquée par G. Bertrand, dans son *Guide pour les manipulations de chimie biologique.*

Le poids des cendres étant déterminé, on élimine SiO^2 et on reprend par de l'eau distillée, acidulée par de l'acide chlorhydrique. On fait bouillir, filtre et rince. Si le poids des cendres est inférieur à 250 mmgr., le dosage est continué sur la totalité du filtrat, soit environ 25 cc.

Si ce poids est supérieur à 250 milligrammes, mais inférieur à 500 milligrammes, le filtrat est porté à 50 cc. et on en prélève 25 cc. pour continuer le dosage ; enfin si le poids des cendres est supérieur à 500 milligrammes, on porte à 100 cc. et prélève une partie aliquote telle qu'elle représente un poids de cendres inférieur à 250 milligrammes.

Le filtrat est alors traité par de l'ammoniaque goutte à goutte jusqu'à réaction alcaline nette.

Le précipité qui a pris naissance est traité par de l'acide acétique goutte à goutte *en agitant constamment*, jusqu'à réaction acide. On *continue à agiter pendant une à deux minutes* et on filtre. On lave le filtre et le récipient à deux reprises par de l'eau *chaude* acidulée d'acide acétique, et dans le filtrat on précipite à ébullition le calcium par 5 cc. d'une solution d'oxalate d'ammo-

niaque à 1/20. Le précipité d'oxalate de calcium est *recueilli immédiatement et lavé à l'eau bouillante* jusqu'à ce que les eaux de lavage ne décolorent plus à chaud deux à trois gouttes d'une solution à 1/1000 de MnO^4K en milieu sulfurique. Le précipité d'oxalate de calcium peut être calciné à douce chaleur et on obtient CO^3Ca que l'on pèse, on en déduit la proportion de calcium des cendres. Si la proportion d'oxalate de calcium est faible, on dose le calcium par volumétrie, c'est-à-dire dissolution de C^2O^4Ca dans SO^4H^2 à 5 0/0 et titrage par la solution de MnO^4K à $1^{gr},580$ 0/00 dont 1 cc. correspond à 1 milligramme de Ca.

Filtrat et eau de lavage de l'opération précédente, acidulés par cinq gouttes HCl concentré sont mis à évaporer, pour réduire à un volume de 20 à 25 cc. environ. On ajoute une solution de AzH^4Cl à 1/10, puis on alcalinise par l'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline franche. On précipite alors par 5 cc. d'une solution de PO^4Na^2H à 1/15. On agite pendant quelques instants et on abandonne 12 heures en lieu frais.

Si la proportion de phosphate ammoniaco-magnésien paraît peu élevée, on le recueille dans un tube à centrifugation, en dissolvant et reprécipitant, et on termine le dosage comme je l'ai indiqué dans une note précédente (1). Sinon le précipité est transformé en $P^2O^7Mg^2$. On pèse.

II. — *Résultats.*

Les plantes que j'ai examinées, peuvent se répartir en quatre groupes :

1° *Végétaux arborescents.* — J'ai étudié comparativement le figuier (*Ficus carica*) à feuilles caduques, et le laurier (*Laurus nobilis*) à feuilles persistantes.

2° *Plantes herbacées ou suffrutescentes.* — Deux catégories : d'une part la lavande (*Lavandula latifolia*), un ciste (*Cistus monspeliensis*), deux euphorbes (*Euphorbia Characias* et *Euphorbia Paralias*), et deux autres plantes herbacées caractéristiques de nos dunes (*Teucrium Polium*, *Crucianella maritima*), toutes plantes xérophiles, vivaces, ligneuses, formant des touffes plus ou moins denses, de 50 à 80 cm. dans nos garrigues ou nos dunes languedociennes ; d'autre part, un sureau (*Sambucus Ebulus*) et deux autres plantes plus ou moins hygrophiles (*Scrophularia aquatica*, *Helosciadium nodiflorum*) très communes le long des berges de nos petits ruisseaux ;

(1) E. Canals. Du dosage du calcium et du magnésium dans différents milieux salins. *Bull. Soc. chim.* (4), 1919, t. 25, p. 655.

3° *Plantes grasses.* — Dans ce groupe extrêmement intéressant j'ai analysé le pourpier (*Portulacca oleracea*), commun dans nos terres cultivées, puis le figuier de Barbarie (*Opuntia Ficus indica*), naturalisé dans les parties chaudes des Pyrénées-Orientales, et enfin quelques plantes caractéristiques de nos terrains salés, *Salicornia fruticosa*, *Salicornia sarmentosa*, *Salsola soda*, *Suaeda fruticosa* et *Obione portulacoides*.

4° *Fougères.* — J'ai analysé comparativement la Capillaire de Montpellier, très hygrophile et deux autres fougères très communes sur les parois calcaires et les vieux murs secs, *Asplenium Trichomanes*, *Ceterach officinarum*.

Végétaux arborescents.

		0/0 des cendres. Ca	Mg	Ca/Mg
Laurus nobilis	Feuille	19,3	2,3	8,3
	Tige	13,9	1,03	13,4
Ficus carica	Feuille	22,1	3,5	6,3
	Tige	20	3,1	6,4

Plantes herbacées ou suffrutescentes.

(Xérophiles.)

		0/0 des cendres. Ca	Mg	Ca/Mg
Lavandula latifolia	Feuille	27,6	1,2	23
	Tige	19,6	1,1	17,8
Cistus monspeliensis	Feuille	20	1,3	15,3
	Tige	29	0,9	32,2
Euphorbia Characias	Feuille	23,1	1,48	15,6
	Tige	15,8	0,8	19,7
Crucianella Maritima	Sommités fleuries.	20,8	2,4	8,6
Euphorbia Paralias	Feuille	15,9	2,6	6,1
	Tige	12,4	1,9	6,5
Teucrium Polium	Sommités fleuries.	18,2	2,6	7

(Hygrophiles.)

Helosciadium nodiflorum	Feuille	10,6	2,59	4,09
	Tige	2,8	2	1,4
Sambucus Ebulus	Feuille	17	3,18	5,3
	Tige	8,02	2,3	3,4
Scrophularia aquatica	Feuille	16,8	4,08	4,1
	Tige	10,7	3,2	3,3

Plantes grasses.

		0/0 des cendres. Ca	Mg	Ca/Mg
Suaeda fruticosa.....	Feuille.....	3,5	1,6	2,1
	Tige.....	5,9	2,6	2,2
Obione portulacoides.....	Feuille.....	3,2	2,2	1,4
	Tige.....	3,6	1,7	2,1
Salicornia fruticosa	Feuille.....	2,2	2,1	1,04
	Tige.....	5	2,6	1,9
Salicornia sarmentosa....	Tiges jeunes.....	1,76	2,1	0,83
Salsola soda.....	Tiges et feuilles jeunes.....	2,36	2,89	0,81
Portulaca oleracea.....	Feuille	11,02	3,5	3,1
	Tige	14,2	1,7	8,3
Opuntia Ficus indica.....	Tiges aplaties.....	16,8	5,9	2,8

Fougères.

		0/0 des cendres. Ca	Mg	Ca/Mg
Adianthum Capillus-Veneris	Frondes	13,2	1,67	8
Asplenium Trichomanes...	Id.	27,8	3,5	7,9
Ceterach officinarum.....	Id.	27,3	3,9	7

III. — *Conclusions.*

Dans toutes les phanérogames analysées, à l'exclusion des plantes grasses les plus spécialisées (Opuntia et Salicornes), le calcium et le magnésium sont plus abondants dans les feuilles que dans les tiges.

Le figuier moins xérophile peut-être que le laurier est plus riche en magnésium dans toutes ses parties. La même relation s'observe dans les plantes herbacées et suffrutescentes analysées ; ainsi se manifeste pour ces végétaux, un certain parallélisme entre nos résultats et ceux obtenus par Stoklasa dans ses recherches sur l'aluminium.

Parmi les plantes grasses, les espèces de terrains salés sont relativement pauvres en magnésium.

Le pourpier occupe une situation intermédiaire entre les plantes herbacées xérophiles et hygrophiles, quant à l'opuntia, il est extrêmement riche en Mg.

Les fougères analysées semblent se comporter à l'inverse des phanérogames : la Capillaire, très hygrophile est plus pauvre en

magnésium dans toutes ses parties aériennes que l'Asplenium et le Ceterach nettement xérophiles.

Si l'on groupe maintenant les plantes HALOPHILES caractéristiques de nos terrains salés (*Suaeda fruticosa*, *Obione portulacoïdes*, *Salicornia fruticosa*, *Salicornia sarmentosa*, *Salsola soda*), on peut constater que leur teneur en calcium est très faible, et leur teneur en magnésium moyenne.

Comparons ces chiffres à ceux obtenus pour les plantes PSAMMOPHILES, caractéristiques des dunes languedociennes (*Crucianella maritima*, *Euphorbia Paralias*, *Teucrium Polium*); on pourra constater que si la teneur en magnésium est à peu près la même que précédemment, la teneur en calcium est au moins quintuplée.

Or, d'autre part, les plantes halophiles pauvres en calcium sont au contraire très riches en chlorure de sodium, tandis que les plantes des dunes, riches en calcium, vivant à 20 mètres seulement des précédentes, entre la mer et la lagune, sont très pauvres en chlorure de sodium.

Ces résultats semblent donc bien indiquer que le sodium dans les plantes halophiles remplace en majeure partie le calcium vis-à-vis du magnésium (1).

L'examen du facteur de Loew $\frac{CaO}{MgO}$, dans toutes les phanérogames analysées, indique que ce rapport est relativement faible chez les phanérogames riches en magnésium, ce qui montre bien que non seulement chez ces plantes, la quantité de magnésium est plus élevée mais encore que la teneur en calcium est moins grande.

Chez les fougères examinées, ce rapport est à peu près identique.

(1) Cette suggestion sera reprise avec M. KUNHOLTZ-LORDAT, sous le point de vue édaphique.

NOTICE

SUR LA VIE ET LES TRAVAUX

D'ARMAND GAUTIER

(1837—1920)

Par A. DESGREZ

Armand Gautier naquit le 23 septembre 1837, à Narbonne, où son père s'était retiré après avoir exercé quelque temps la médecine à Montpellier. De bonne heure, il perdit sa mère et fut élevé par son père et sa grand'mère maternelle. Son enfance s'écoula en toute liberté, dans le beau domaine de Craboules, pour l'exploitation duquel son père avait quitté la carrière médicale. Il grandit au sein de cette nature exubérante du Midi, s'intéressant aux animaux et aux plantes, sollicitant des explications de son père qui avait une instruction très développée et se plaisait à stimuler sa précoce curiosité. L'esprit de l'enfant se trouvait ainsi entraîné peu à peu à la recherche des relations qui existent entre les phénomènes de la nature : « Je me souviendrai toujours de ma joie et de ma surprise, disait un jour le professeur Gautier, lorsque je vis un voisin fondre du plomb qu'il coulait en balles dans un moule d'acier. Ce phénomène de la fusion du métal me surprit et m'intéressa outre mesure. J'avais déjà, d'instinct, du goût pour les sciences d'observation. »

Le père du jeune écolier l'orientait vers la lecture, en lui montrant comment elle constitue un auxiliaire indispensable pour connaître la raison des faits observés. On s'imagine aisément que l'intérêt qui porte ainsi un enfant vers l'observation des etres et des choses le détourne de l'étude des grammaires. C'est, en effet, ce qui arriva. Armand Gautier n'obtint aucun succès dans les petites classes, soit chez les Frères des Ecoles Chrétiennes, soit

au petit séminaire de Narbonne. A partir de la classe de Troisième, il se révèle tout à coup élève attentif, s'intéressant aux beautés des classiques, à ce point que sa classe de seconde fut, à son témoignage, une des années les plus intéressantes de sa vie : « C'est elle, disait-il plus tard, qui, sous l'influence d'un excellent professeur d'humanités, m'a pétri, ennobli et embelli l'esprit. » En rhétorique et en philosophie, Armand Gautier figurait parmi les meilleurs élèves et passait, à dix-sept ans, les épreuves du baccalauréat ès lettres. Les sciences et l'histoire lui furent enseignées par son père et quelques professeurs particuliers. Au cours de sa préparation au baccalauréat ès sciences, la chimie commençait à fixer ses préférences. Comme il posait un jour une question précise à son répétiteur de chimie sur le principe des équivalents : « Mon cher enfant, lui répondit le maître, sur ces points-là, vous avez réfléchi mieux que moi. »

Au moment où l'on s'occupe de nouvelles réformes de l'enseignement, il est intéressant de noter comment un esprit, qui devait avoir une influence marquée sur le progrès des sciences, s'est trouvé préparé à ce rôle par ses études secondaires. L'écolier avait beaucoup lu, beaucoup observé, s'était intéressé, dans la bibliothèque de son père, non seulement aux sciences naturelles, mais encore aux récits de nos historiens et à nos meilleurs auteurs littéraires. Aussi fut-ce pour lui un jeu, grâce à la souplesse d'esprit et de mémoire développée par l'observation des phénomènes naturels et par des lectures abondantes, d'acquérir les notions de latin et de grec nécessaires au baccalauréat. Armand Gautier acquit même à cette époque une instruction littéraire remarquable qu'il devait entretenir avec soin, et qui lui permit, au cours de sa longue carrière, de s'intéresser aux questions d'art, d'histoire et d'archéologie les plus variées. Bien plus, ce fut une des caractéristiques de ce grand esprit qu'il resta toujours ouvert à des études éloignées de ses préoccupations scientifiques habituelles. L'histoire des sciences nous offre maints exemples d'esprits ainsi formés. On peut se demander si la bonne méthode, en matière d'enseignement, ne consisterait pas, après avoir consacré les années de la première enfance, par exemple de cinq à dix ans, au programme de l'enseignement primaire, à consacrer ensuite trois ou quatre années aux sciences d'observation, pour ne commencer l'étude des grammaires et des langues mortes qu'à l'âge où l'on peut le plus utilement en comprendre les règles et les applications.

Après avoir passé le baccalauréat ès sciences, Armand Gautier

vint à Paris, au collège Sainte-Barbe, pour se préparer à l'Ecole Polytechnique. Il en fut bientôt détourné par une faiblesse de vue qui ne devait jamais s'améliorer. Quelques mois après, revenu à Montpellier, il s'inscrivait comme étudiant à la Faculté de Médecine, bien décidé, suivant un désir formel de son père, à suivre la voie des applications scientifiques. Bientôt nommé préparateur de Chimie, il eut, comme premiers Maîtres, Bérard et Béchamp, qui avaient pris une part active aux discussions soulevées par les doctrines nouvelles. Ce point de départ devait exercer une influence heureuse sur la carrière d'Armand Gautier, en l'intéressant, dès ses débuts, au fond même des grandes doctrines qui se formaient et en l'entraînant à la pratique des meilleures méthodes de vérification et de recherches. Il avait dix-neuf ans. Nous avons vu qu'il s'était vivement intéressé, vers la fin de ses études secondaires, aux grands principes de la Chimie.

*
* *

Depuis cinquante ans passés, la doctrine de Lavoisier éclairait le chemin des chercheurs. Davy avait isolé les métaux alcalins en réduisant leurs oxydes par le courant d'une pile puissante; Gay-Lussac et Thénard étaient arrivés aux mêmes résultats par l'action du fer à haute température; Wœhler, par l'action des métaux alcalins ainsi isolés, avait décomposé les chlorures anhydres et mis en liberté l'aluminium. Ces découvertes prenaient leur origine dans la constitution des sels émise par Lavoisier. Wenzel et Richter, Dalton, Berthollet, Proust, Gay-Lussac, Ampère et Avogadro, Berzélius, Dumas, Laurent et Gerhardt. Wurtz, Williamson, Hofmann avaient formulé des lois ou fait des découvertes qui élargissaient et consolidaient les bases de l'édifice construit par Lavoisier. Berthelot venait de préluder, par ses mémoires sur la composition des corps gras, à des travaux qui allaient entraîner la chimie dans les voies nouvelles de la synthèse. Pasteur avait publié ses recherches sur le dimorphisme et ses premiers travaux sur les fermentations.

*
* *

Petit étudiant, curieux de comprendre le mécanisme des faits, plein de foi dans ses propres moyens et dans la vertu souveraine du travail, intéressé par les conflits de doctrines où se rencontraient les grands novateurs de cette époque, Armand Gautier

éprouva un ardent désir de perfectionner son instruction, pour jouer, lui aussi, un rôle dans l'évolution d'une science qui le passionnait. Si, à vingt ans, il eut cette espérance, elle n'était pas téméraire, car l'originalité de la découverte des carbylamines, qui remonte à 1866, permet d'ajouter son nom à la liste des savants de cette époque héroïque.

Bérard et Béchamp appartenaient à la vieille école *équivalentiste*. La lecture des publications de Gerhardt, ancien professeur à la Faculté des Sciences de Montpellier, et les leçons de Chancel, son successeur, avaient convaincu Armand Gautier de l'avenir des idées dites *atomistes*. Aussi, dès 1862, après la soutenance de sa thèse de doctorat en médecine, décida-t-il de revenir à Paris, car il éprouvait le plus vif désir d'assister aux leçons de la nouvelle école. Il ne tarda pas cependant à se rendre compte qu'il manquait de notions suffisantes en mathématiques et en physique; les deux premières années de son séjour à Paris se passèrent à suivre les cours de la Sorbonne et du Collège de France qui répondaient à ces besoins. Bien plus, il se fit inscrire comme élève libre à l'Ecole des Mines, pour y suivre les leçons de calcul infinitésimal, de mécanique et de minéralogie.

Après avoir passé avec succès, en 1864, les épreuves de la licence ès sciences physiques, Armand Gautier entrait au laboratoire de Wurtz. Il allait y rencontrer une élite de travailleurs : Ch. Friedel, Grimaux, Lauth, Le Bel, Ladenburg, Silva, Salet, etc., dont les noms rappellent aujourd'hui d'importantes découvertes.

Une année à peine s'était écoulée, depuis l'entrée de Gautier dans ce foyer de travail intense, qu'il faisait connaître les combinaisons des nitriles avec les hydracides. Bientôt après, en 1868, c'était la création d'une nouvelle classe de corps, les carbylamines.

Isomères des nitriles, correspondant à une fonction organique nouvelle des composés du carbone, ces corps prennent naissance par réaction d'un éther sur un cyanure qui doit être le sel d'argent. Dans les mêmes conditions, le cyanure de potassium donnerait les nitriles, avec une faible quantité de carbylamines. Bien que celles-ci dégagent une odeur désagréable très pénétrante, leur formation avait échappé à la sagacité de Dumas et Pelouze, dans la préparation des nitriles. Armand Gautier découvrait cette fonction nouvelle sur un terrain que de nombreux travaux semblaient avoir complètement épuisé. L'Académie des Sciences allait bientôt reconnaître l'importance de ces premières recherches en

inscrivant leur auteur sur la liste des candidats dans sa section de chimie.

Le 17 avril 1869, Armand Gautier présentait à la Sorbonne sa thèse de doctorat ès sciences, sur *Les nitriles des acides gras* Henri Sainte-Claire Deville, président du Jury, ne devait pas tarder à témoigner au jeune savant l'estime que lui inspira ce travail, en le faisant nommer sous-directeur de son laboratoire de recherches. Le directeur était Paul Schutzenberger, destiné, lui aussi, à laisser une trace brillante dans l'histoire de la chimie française.

En juillet 1869, Gautier était nommé, à la suite de brillantes épreuves, agrégé de chimie à la Faculté de médecine de Paris.

Parti en vacances au commencement de juillet 1870, il devait, quelques jours plus tard, rentrer à Paris et se mettre, avec Schutzenberger, à la disposition de la Défense Nationale. Les deux amis rivalisèrent de zèle et d'ingéniosité pour les recherches chimiques et les œuvres d'hygiène imposées par les circonstances tragiques que traversait la capitale.

En 1874, Wurtz créait, à la Faculté de médecine, dont il était doyen, le premier laboratoire français de chimie biologique. Il en fit nommer Armand Gautier d'abord directeur-adjoint, puis directeur, en février 1875. Depuis quelques années, ayant orienté ses recherches vers les phénomènes de la digestion et la constitution des albuminoïdes, Gautier avait, en 1872, découvert les alcaloïdes putréfactifs ou *ptomaïnes*, formés dans la fermentation bactérienne des matières protéïques. Cette découverte devait être suivie, en 1882, de celle des *leucomaïnes*, substances encore alcaloïdiques, mais qui prennent naissance par le fonctionnement physiologique de la cellule animale.

En 1874, l'Université de Genève délégua à Gautier deux de ses professeurs pour lui offrir la succession du grand chimiste de Marignac, qui allait prendre sa retraite. Très flatté d'une offre aussi avantageuse, Gautier ne crut cependant pas devoir l'accepter. S'il espérait la succession de Wurtz, il pouvait s'y trouver autorisé par l'estime particulière que lui témoignait ce dernier. Un jour que le maître était entouré de ses élèves, Wurtz désignant Armand Gautier : « Voilà, dit-il, celui dont il faut suivre l'exemple; ayez son ardeur, son courage, surtout son inébranlable persévérance, et, comme lui, vous ferez peut-être d'importantes découvertes. » Dès ce jour, la pensée était entrée dans l'esprit de Wurtz qu'il avait trouvé un successeur pour sa chaire de la Faculté de médecine. Le père Bouchardat, comme on l'appelait

familièrement, sans doute pour le distinguer de son fils qui était agrégé de la Faculté, n'avait-il pas dit à Gautier : « N'acceptez ni en France, ni à l'étranger aucune des positions que l'on pourrait vous offrir ; mon excellent ami Wurtz m'a confié secrètement qu'il vous choisissait comme son futur successeur. » On conçoit quelle joie et quelle nouvelle ardeur au travail une parole aussi autorisée pouvait faire naitre dans l'esprit de Gautier. Comme il nous l'a confié plus tard, elle déoupla sa volonté et ses forces. Bientôt parurent ses recherches sur la constitution des matières albuminoïdes, sur les catéchines, les tanins, les matières colorantes végétales, sur la chlorophylle cristallisée, sur la fixation de l'azote par le sol et les végétaux, sur les méthodes permettant de déceler les sophistications alimentaires. Ces publications, qui plaçaient leur auteur au premier rang des chimistes et des biologistes, imposaient son nom à l'attention des savants et des pouvoirs publics. Aussi, le 31 juillet 1884, après la mort de Wurtz, Armand Gautier était nommé professeur de Chimie à la Faculté de médecine de Paris. Il était déjà, depuis 1879, membre de l'Académie de médecine, et devait, dix ans plus tard, remplacer Chevreul à l'Académie des Sciences. Chevalier de la Légion d'honneur, en 1886, il fut nommé Officier en 1895 et Commandeur en 1908. Son activité ne se ralentit pas après son entrée à l'Institut. Elle devait encore se manifester par une longue série de publications. Les plus originales furent la découverte de l'arsenic comme élément normal des tissus animaux, de l'hydrogène libre dans l'air, de l'iode dans les algues terrestres, de la genèse des eaux minérales, de la localisation et du rôle du fluor, d'un nouveau mode de préparation et de l'application à la thérapeutique de certains composés organiques de l'arsenic.

*
* *

Le 26 novembre 1911, les amis, les collègues et les élèves d'Armand Gautier se réunirent dans la salle du Conseil de la Faculté de médecine, pour fêter son cinquantenaire scientifique. Ils lui offrirent une médaille à son effigie, œuvre de M. de Vernon, et son buste, ciselé par M. Theunissen. La cérémonie était présidée par le professeur Haller, membre de l'Institut, qui fit l'éloge de l'œuvre de Gautier, considérée dans son ensemble, et conclut avec l'autorité qui s'attache à son nom : « Votre œuvre est fertile en résultats imprévus et en idées fécondes. Son étendue et sa continuité imposent l'admiration ; elle est aussi, dans son ensemble, harmonieuse et belle. » M. Lippmann donna la raison de cette

harmonie : « Votre œuvre, dit-il, s'étend de la chimie à la médecine, à la biologie, à la géologie, et, cependant, on y remarque une unité frappante, celle même que lui imprime la forme de votre esprit. Vous ne vous êtes nullement dispersé; porté par une logique serrée, vous avez franchi, sans y penser, les limites arbitraires tracées entre les diverses sciences, sans que jamais non plus une théorie admise, une idée préconçue, vous ait détourné d'interroger sévèrement l'expérience et d'en tirer la conclusion souvent bien imprévue qu'elle pouvait comporter. »

M. Landouzy, doyen de la Faculté de médecine, fit un magistral exposé de l'influence exercée par les conceptions et les travaux de Gautier sur les progrès de la physiologie normale ou pathologique et de la thérapeutique. Au nom de l'Académie de médecine et du Conseil d'hygiène, M. Hanriot fit ressortir les conséquences de la découverte des leucomaïnes pour l'explication de nombreux désordres pathologiques; il montra les services rendus par les recherches de Gautier sur le saturnisme et sur l'hygiène des moyens de transport. M. André Lefèvre, député, au nom des élèves du Laboratoire de recherches chimiques de la Faculté, mit en relief la partie économique, sociale et nationale de l'œuvre du savant. « Votre vie, conclut-il, est et restera un exemple. Vos élèves, qui m'ont laissé le grand honneur de parler en leur nom, vous en félicitent. Le grand public, le pays, que l'homme politique que je suis se permet d'associer à cette fête, le pays vous remercie d'avoir largement contribué à sa richesse et à sa gloire. »

M. Bayet, directeur de l'enseignement supérieur, se fit l'interprète des félicitations du Ministre de l'Instruction publique : « Dans ce vaste domaine de la chimie, dont les frontières reculent sans cesse, et où la France tient une place si glorieuse, il n'est pas de région où vous n'ayez pénétré, que vous n'ayez explorée et où vous n'ayez marqué fortement votre empreinte... Votre carrière s'est développée, simple, digne, laborieuse, marquée chaque année par de nouvelles découvertes, par de nouveaux services rendus à la santé publique et à l'humanité. Vous n'avez recherché ni les titres ni les honneurs; ils sont venus tout naturellement à vous, comme une consécration de vos travaux, jusqu'à la présente année où le plus grand corps savant de notre pays a tenu à vous placer à sa tête. Par là, votre vie a été une leçon qui s'est ajoutée à tant d'autres, et non la moins belle de toutes, leçon d'activité scientifique, de noblesse morale, de dévouement au bien public. »

Les extraits que nous venons de donner des discours prononcés, dans cette belle cérémonie du cinquantenaire scientifique d'Armand

Gautier, expriment, sous une forme aussi juste qu'éloquente, l'opinion du monde savant sur l'œuvre de l'illustre chimiste et biologiste. On ne peut rien y ajouter qui n'en diminue la valeur.

***

De taille moyenne, demeurée droite jusqu'après soixante-quinze ans, avec de robustes épaules, une tête puissante, un large front, une physionomie dont les mouvements reflétaient à merveille les nuances de la pensée, de grands yeux qu'une myopie excessive immobilisait fréquemment pour un visible effort, un masque méditatif et volontaire, souvent adouci, dans la conversation, par un sourire bienveillant, Armand Gautier avait conservé, jusqu'à ses dernières années, la gaieté, l'activité et l'enthousiasme de sa jeunesse. Il avait le défaut de supposer à ses interlocuteurs la loyauté absolue qui lui était naturelle. Si cette confiance excessive l'a parfois conduit à des opinions inexactes sur les hommes et les choses, jamais il n'hésita à modifier ses jugements quand il put se rendre compte que sa bonne foi avait été surprise. La bonté était sa qualité dominante. Parmi les lettres reçues le jour de son cinquantenaire scientifique, le plus grand nombre exaltaient sa bienveillance et son dévouement, la sûreté et le charme de ses affections. Aux témoignages de ses collègues, les humbles mêlèrent leur voix : « Je prie Dieu, lui écrivait son garçon de laboratoire, de vous conserver de longs jours à votre famille et à tous ceux qui, comme moi, ont pu apprécier la bonté de votre cœur. » Cet esprit de dévouement était de tradition dans la famille d'Armand Gautier. N'a-t-il pas raconté lui-même que s'il n'a pas eu trop de souci des affaires matérielles, s'il a pu se consacrer entièrement à ses travaux de laboratoire, il l'a dû à son frère qui avait confiance en son avenir.

C'est, en effet, à ce frère, un peu plus jeune que lui, qu'Armand Gautier dut de pouvoir, sans grande préoccupation, consacrer ses réflexions et son temps à l'étude des problèmes scientifiques. Cette situation privilégiée au point de vue matériel, rapprochée de la valeur des travaux du savant qui en fit un si noble usage, montre combien l'on a raison, malheureusement en d'autres pays que la France, de donner au savant des moyens d'existence et de recherches qui libèrent son cerveau de tout souci matériel.

***

Armand Gautier consacrait à sa famille les heures qu'il ne

passait pas au laboratoire de la Faculté. Ses enfants lui prodiguaient toutes les marques d'un profond attachement, inspiré autant par l'exemple d'une vie droite et féconde en sentiments généreux que par le souci qu'il prenait de leur éducation morale et de leur culture intellectuelle. Madame Gautier, fille d'un de nos grands pharmaciens militaires, partagea les peines et les joies de son mari avec les sentiments d'affection que toute femme de cœur sait témoigner à l'homme d'élite qui l'associe à son existence.

Les péripéties de la grande guerre n'émurent Armand Gautier que par l'importance de nos pertes qui lui causait une réelle angoisse. Optimiste par tempérament, il le fut aussi par conviction. Aucun doute sur le définitif triomphe de nos armes n'effleura son esprit. De cette victoire du droit, qu'il attendait avec confiance, il eut encore le bonheur de voir briller l'aurore.

Une affection rénale, qui remontait au temps où il avait étudié les composés volatils de l'arsenic, inquiétait depuis quelques années son entourage et ses amis. De courtes crises d'urémie, suivies d'une chute progressive de la santé générale, se succédaient à intervalles rapprochés. La dernière se déclara vers le 20 juillet 1920, avec une gravité exceptionnelle. Le 27, le malade s'endormit de son dernier sommeil, au milieu de sa famille, sans agonie douloureuse.

*
* *

Nous pensons avoir montré que la vie d'Armand Gautier fut exclusivement consacrée au progrès de la science et à la prospérité de son pays. Mais ne convient-il pas, avant de terminer cette biographie, d'en dégager les raisons qui firent une existence si belle et si utile ?

Au point de vue scientifique, Gautier professa toujours, vis-à-vis des théories les plus solides en apparence, une défiance qui explique l'originalité frappante de quelques-uns de ses travaux ; par la découverte des carhylamines, des alcaloïdes animaux, de la fonction anaérobie des tissus, de l'arsenic normal, dans l'économie, de la genèse des phénomènes volcaniques et des eaux thermales, il a créé une œuvre tout à fait imprévue dans ses points essentiels.

Comme règle générale de conduite, il considérait que l'extrême prudence, dans toutes les carrières, n'est que de la faiblesse. Il pensait que, pour réussir, il faut de la décision, la volonté de passer outre aux difficultés secondaires et de ne pas s'arrêter aux exceptions, pour agir et conclure ; qu'il faut compter sur soi et un

peu sur les autres. Si, contrairement à une opinion trop accréditée, une telle indépendance d'esprit, qui ne s'est pas exercée sans engager Gautier dans des discussions parfois très vives, ne devait pas l'empêcher de réussir, ni même de s'élever de bonne heure aux situations les plus enviables, c'est qu'il demeura fidèle à un programme qui se résume en ces deux mots : *travailler et s'ennoblir*. « Travailler, a-t-il écrit, c'est employer le mieux possible, pour soi et pour tous, les quelques jours que Dieu nous a comptés ; s'ennoblir, c'est élever notre cœur et notre sens moral par la pratique du bien et l'amour de l'idéal ; c'est élever notre esprit par le culte de la vérité. »

A. Desgrez,

Professeur à la Faculté de Médecine de Paris,
Membre de l'Académie de Médecine.

BIBLIOGRAPHIE DES TRAVAUX SCIENTIFIQUES

d'Armand GAUTIER

Cette bibliographie a été établie par M. Marcel Delépine, d'après la publication de M. Ernest Lebon intitulée : *Savants du jour*. ARMAND GAUTIER; *biographie, bibliographie analytique des écrits* (Gauthier-Villars et Masson, Paris, 1912).

Elle est moins complète que celle de M. Ernest Lebon, ayant été limitée plus spécialement aux travaux et publications chimiques. On devra donc se reporter à l'ouvrage de M. Lebon pour trouver les indications complémentaires : leçons, articles de revues, articles de philosophie scientifique et d'histoire des sciences, discours, allocutions, notices biographiques, rapports, conférences, préfaces, présentation d'ouvrages, etc.

Abréviations employées :

C. R. = Comptes rendus hebdomadaires de l'Académie des sciences.

Bull. = Bulletin de la Société chimique de Paris, devenu Bull. de la Soc. chimique de France en 1907.

Ann. Chim. et Phys. = Annales de Chimie et de Physique.

Bull. Acad. Méd. = Bulletin de l'Académie de Médecine.

J. Ph. et Ch. = Journal de Pharmacie et de Chimie.

Les autres titres de périodiques sont suffisamment explicites. Les chiffres entre crochets [ ] indiquent les séries; les chiffres gras, les tomes; le dernier nombre se rapporte à l'année. Les astérisques * à la suite d'une indication de page signifient qu'à cette page on trouve non pas un mémoire, mais un procès-verbal d'une communication ou d'une observation faite en séance.

CHIMIE GÉNÉRALE

Décomposition des bicarbonates alcalins, secs et humides sous l'influence de la chaleur seule. — *C. R.*, t. **83**, p. 275-278 ; 1876. — *Bull.*, [2], t. **26**, p. 115-120; 1876.

Préliminaires d'un travail sur les lois de la combinaison des gaz en fonction du temps et de la température. — *Bull.*, [2], t. **13**, p. 1-2*; 1869.

Sur quelques conditions qui règlent les combinaisons gazeuses (avec M. HÉLIER). I. Union de l'oxygène et de l'hydrogène aux basses températures. — *C. R.*, t. **122**, p. 566-578; 1896. — *Bull.*, [3], t. **15**, p. 468*; 1896. — II. Action de la lumière sur les mélanges de gaz dont elle provoque la combinaison, en particulier, sur le mélange de chlore et d'hydrogène. — *C. R.*, t. **124**, p. 1128-1133; 1897. — Action de la lumière sur les mélanges de chlore et d'hydrogène. — *C. R.*, t. **124**, p. 1267-1273; 1276-1278; 1897.

Proposition de classification des éléments ou corps simples actuels.— *Bull. gén. de Thérapeut.*, t. **148**, p. 452-458; 1904.

A propos de l'observation de M. Rayet de la possibilité de photographier la lune durant son éclipse totale. — *C.R.*, t. **113**, p. 735-736; **1891**.

Remarque à propos d'une note de M. Léon Lémal. — *C. R.*, t. **124**, p. 1099; 1897.

CHIMIE MINÉRALE

Divers.

Décomposition de l'eau à froid par le zinc platiné. — *Bull.*, [2]. t. **45**, p. 418*; 1886.

Réaction du chlorure d'argent sur le biiodure de phosphore. — *C. R.*, t. **78**, p. 286-288; 1874. — *Bull.*, [2], t. **21**, p. 146*; 1874.

Sur quelques combinaisons où le phosphore paraît exister dans un état allotropique analogue au phosphore rouge. — *Bull.*, [2], t. **19**, p. 49-50*, 146*; 1873. — *C. R.*, t. **76**, p. 49-52, 173-176; 1873.

Recherches sur quelques nouveaux sulfures métalliques (avec L. Hallopeau). — *C. R.*, t. **108**, p. 806-809, 1111-1113; 1889.

L'iode existe-t-il dans l'air? — *C. R.*, t. **128**, p. 643-649; 1899.

Recherche de l'iode dans l'air. — *Bull.*, [3], t. **21**, p. 354*, 456-463; 1899.

L'iode dans l'eau de mer. — *C. R.*, t. **128**, p. 1069-1075, 1196; 1899.

L'iode dans les eaux de mer et les eaux douces. — *Bull.*, [3], t. **21**, p. 530*, 566-574; 1899.

Examen de l'eau de mer puisée à différentes profondeurs; variations de ses composés iodés. — *C. R.*, t. **129**, p. 9-15; 1899. — *Bull.*, [3], t. **21**, p. 758-764; 1899.

Présence de l'iode en quantités notables dans tous les végétaux à chlorophylle de la classe des algues et dans les sulfuraires. — *C. R.*, t. **129**, p. 189-194, 358; 1899.

Quantité maximun de chlorures contenus dans l'air de la mer. — *C. R.*, **128**, p. 715-716; 1899. — *Bull.*, [3], t. **21**, p. 391-392; 1899.

Gaz combustibles de l'air.

Note préliminaire sur la présence de l'hydrogène libre dans l'air atmosphérique. — *C. R.*, t. **127**, p. 693-694; 1898.

Gaz combustibles de l'atmosphère : air des villes. — *C. R.*, t. **130**, p. 1677-1684; 1900. — Air des bois; air des hautes montagnes. — *C. R.*, t. **131**, p. 13-18; 1900.

Gaz combustibles de l'air : air de la mer. Existence de l'hydrogène libre dans l'atmosphère terrestre. — *C. R.*, t. **131**, p. 86-90; **1900**. — *Bull.*, [3], t. **23**, p. 884-896; **1900**. — Voir aussi Congrès international de chimie pure, tenu à Paris en 1900; p. 32-52.

Origine de l'hydrogèoe atmosphérique. — *C. R.*, t. **131**, p. 647-652; 1900. — *Bull.*, [3], t. **25**, p. 231-235; 1901.

Rectification d'une donnée analytique relative à l'hydrogène que les acides dégagent des granits. — *C. R.*, t. **131**, p. 1276; 1900.

Nature des gaz combustibles accessoires trouvés dans l'air de Paris. — *C. R.*, t. **131**, p. 535-539; 1900.

Les gaz combustibles de l'air; l'hydrogène atmosphérique (Mémoire général). — *Ann. Chim. et Phys.* [7], t. **22**, p. 5-110; 1901.

Sur la quantité d'hydrogène libre de l'air et la densité de l'azote atmosphérique. Sur l'hydrogène de l'air; son influence sur la détermination des autres gaz et la densité de l'azote. — *C. R.*, t. **135**, p. 1025-1032; 1902. — *Bull.* [3], t. **29**, p. 108-116; 1902.

Nouvel examen des objections de M. A. Leduc relatives à la proportion d'hydrogène aérien. — *C. R.*, t. **136**, p. 21-22; 1903.

Chimie des phénomènes volcaniques.

Production de l'hydrogène dans les roches ignées. Action de la vapeur d'eau sur les sels ferreux. — *C. R.*, t. **132**, p. 189-194; 1901. — Produits gazeux dégagés par la chaleur, des roches ignées. Action de l'eau sur les sels ferreux. Origine des gaz volcaniques. — *Bull.* [3], t. **25**, p. 337-338*, 402-413; 1901.

Action de la vapeur d'eau sur les sulfures au rouge. Production de métaux natifs. Application aux phénomènes volcaniques. — *C. R.*, t. **142**, p. 1465-1470; t. **143**, p. 92; 1906. — *Bull.* [3], t. **35**, p. 613*, p. 934-939; 1906.

Action de l'hydrogène sulfuré sur quelques oxydes métalliques et métalloïdiques. Application aux phénomènes volcaniques et aux eaux thermales. — *C. R.*, t. **143**, p. 7-12, 148; 1906. — *Bull.*, [3], t. **35**, p. 706*, 939-944; 1906.

Action de l'oxyde de carbone, au rouge, sur la vapeur d'eau, et de l'hydrogène sur l'acide carbonique. Application de ces réactions à l'étude des phénomènes volcaniques. — *C. R.*, t. **142**, p. 1382-1387; 1906. — *Bull.* [3], t. **35**, p. 610-611*, 929-934; 1906.

Quelques remarques, au point de vue géologique et chimique, relatives à l'action que la chaleur exerce sur l'oxyde de carbone. — *C. R.*, t. **150**, p. 1383-1388; 1910.

Action de l'hydrogène sur l'oxyde de carbone; formation d'eau et de méthane; action de l'eau, au rouge, sur le même oxyde. Application aux phénomènes volcaniques. — *C. R.*, t. **150**, p. 1564-1569; 1910.

Action du fer et de ses oxydes, au rouge, sur l'oxyde de carbone; application à quelques données géologiques (avec P. Clausmann). — *C. R.*, t. **151**, p. 16-22; 1910.

Action des mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène, ou d'acide carbonique et d'hydrogène, sur les oxydes de fer (avec P. Clausmann). — *C. R.*, t. **151**, p. 355-359; 1910.

Action du fer pur, ou du fer et de l'hydrogène sur l'oxyde de carbone. Origine des carbures et hydrocarbures géologiques (avec P. Clausmann). — *Bull.*, [4], t. **7**, p. 882-889; 1910.

Action du sulfure de carbone sur les argiles : production de l'oxysulfure de carbone. — *C. R.*, t. **107**, p. 911-913; 1888.

CHIMIE ANALYTIQUE

Dosage de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène, du fluor, etc.

Sur le dosage de l'oxyde de carbone dilué dans de grandes quantités d'air. — *C. R.*, t. **126**, p. 793-795; 1898.

Action de quelques réactifs sur l'oxyde de carbone, en vue de son dosage dans l'air des villes. — *C. R.*, t. **126**, p. 871-875; 1898.

Etude préliminaire d'une méthode de dosage de l'oxyde de carbone dilué dans l'air. — *C. R.*, t. **126**, p. 931-937; 1898.

Méthode pour reconnaître et doser l'oxyde de carbone en présence des traces de gaz carburés de l'air. — *C. R.*, t. **126**, p. 1299-1305; 1898.

Dosage de l'oxyde de carbone. — *C. R.*, t. **128**, p. 487-488, 575, 626; 1899.

Sur le dosage de l'oxyde de carbone dans l'air par l'anhydride iodique. — *C. R.*, t. **142**, p. 15; 1906.

Sur quelques difficultés que présente le dosage de l'oxyde de carbone dans les mélanges gazeux (avec P. Clausmann). — *C. R.*, t. **142**, p. 485-491; 1906. — *Bull.*, [3], t. **35**, p. 313*, 513-519; 1906.

Sur quelques causes d'incertitude dans le dosage précis de l'acide carbonique et de l'eau dilues dans de grands volumes d'air ou de gaz inertes. — *C. R.*, t. **126**, p. 1387-1393; 1898.

Limites de combustibilité par l'oxyde de cuivre au rouge de l'hydrogène et des gaz carbonés dilués de grands volumes d'air. — *C. R.*, t. **130**, p. 1353-1360; 1900. — *Bull.*, [3], t. **23**, p. 578*; 1900.

Sur l'emploi du cuivre réduit par l'hydrogène. — Congrès international de Chimie pure, tenu à Paris en 1900. Procès-verbaux, p. 14.

Sur la recherche et le dosage du fluor (avec P. Clausmann). — *Bull.*, [4], t. **5**, p. 756*; 1909.

Recherche et dosage des plus petites quantités de fluor dans les minerais, les eaux et les tissus vivants (avec P. Clausmann). — *C. R.*, t. **154**, p. 1469-1475; 1912. — *Bull.*, [4], t. **11**, p. 872-884; 1912.

Détermination et dosage colorimétrique des plus faibles quantités de fluor (avec P. Clausmann). — *C. R.*, t. **154**, p. 1670-1677; 1912.

Contrôle de la nouvelle méthode de dosage du fluor. Caractérisation des plus faibles traces de ce corps (avec P. Clausmann). — *C. R.*, t. **154**, p. 1753-1758; 1912.

Emploi de l'acétate de mercure pour dépouiller de toute matière azotée les urines et les extraits d'organes. — *Bull.*, [3]. t. **21**, p. 1042*; 1899.

Recherche et dosage de l'arsenic.

Sur la séparation complète de l'arsenic des matières animales et sur son dosage dans divers tissus. — *C. R.*, t. **81**, p. 239-241; 1875. — *J. Ph. et Ch.*, [4], t. **22**, p. 262-265; 1875. — *Monit. Quesnev.* t. **17**, p. 1052-1055; 1875. — *Ass. fr. Av. des Sciences*, Nantes, 1875. p. 490-504.

Conduite de l'appareil de Marsh; son application au dosage de l'arsenic dans les matières organiques. — *C. R.*, t. 81, p. 286-288; 1875. — *J. Ph. et Ch.*, [4]. t. **22**, p. 353-356; 1875.

Sur la recherche et le dosage de l'arsenic dans les matières animales. — *Bull.*, [2], t. **24**, p. 250-264; 1875. — *Ann. Chim. et Phys.*, [5], t. 8, p. 384-410; 1876. — *Ann. Hyg. publ. et Méd. lég.*, [2], t. **45** (I), p. 136-137; 1876.

Réponse à une note de M. F. Selmi, relative à la recherche toxicologique de l'arsenic. — *Monit. Quesnev.*, t. **21**, p, 672-673; 1879.

Sur le dosage de l'arsenic (réponse à Engel et Bernard). — *C. R.*, t. **122**, p. 426-427; 1896.

Recherche et dosage de très petites quantités d'arsenic dans les organes. — *C. R.*, t. **129**, p. 936-938; 1899.

Perfectionnements dans l'emploi de l'appareil de Marsh. — *Bull.*, [3], t. **27**, p. 1030-1034; 1902. — *Ann. Hyg. publ. et Méd. lég.*, [8], t. **49**, p. 59-64; 1903.

Degré de précision de la recherche de traces d'arsenic dans les matières organiques. — *Bull.*, [3], t. **29**, p. 639-643; 1903.

Ricerca delle minime quantità d'arsenico nelle sostanze organiche. — *Gazz. Chim. ital.*, t. **33** (I), p. 447-450; 1903.

Méthode nouvelle pour rechercher l'arsenic et doser, avec précision, jusqu'à un milliardième de ce métalloïde dans les eaux de mer, les eaux minérales, les tissus, etc. — *C. R. Soc. Biol.*, t. **55**, p. 1025-1027; 1903. — Sur une nouvelle méthode de recherche et de dosage des traces les plus faibles d'arsenic. — *C. R.*, t. **137**, p. 158-163; 1903. — *Bull.*, [3], t. **29**, p. 466*, 850*, 851*, 859-868; 1903; t. **33**, p. 1220*; 1905.

Arsenic dans les eaux de mer, le sel gemme, le sel de cuisine, les eaux minérales, etc. Son dosage dans quelques réactifs usuels. — *C.R.*, t. **137**, p. 232-237; 1903. — *Bull.*, [3], t. **29**, p. 863-867; 1903.

Purification de l'hydrogène sulfuré pour la recherche de l'arsenic. — *Bull.*, [3], t. **29**, p. 867-868; 1903.

Dosage et analyses d'eaux minérales.

Méthode de dosage des sulfures, sulfhydrates, polysulfures et hyposulfites pouvant coexister en solution, en particulier dans les eaux minérales sulfureuses. — *C. R.*, t. **132**, p. 518-523; 1901. — *Bull.*, [3], t. **25**, p. 482; 1901.

Nouvelle analyse chimique de l'eau thermale de Balaruc-les-Bains (avec A. Béchamp). — *C. R.*, t. **52**, p. 863-864; 1861. — Rép. chimie pure, p. 223*; 1861.

Analyse de l'eau magnésienne de Cruzy et d'une roche formée de sulfate de magnésie pur qui l'accompagne. — *Cours de Chimie minérale de l'auteur*, t. **1**, p. 129; 1887 (1re édition); t. 1, p. 126-127; 1895 (2e édition).

Sur l'eau artésienne du Parc d'Ostende (avec Moureu). — *Ann. Soc. d'Hydrologie médicale de Paris*, t. **52**, p. 155; 1907. — *J. Ph. et Ch.*, [6], t. **25**, p. 321-326; 1907.

Examen d'une eau thermale nouvelle, présenté comme prototype d'une étude physico-chimique moderne d'eau minérale. Méthodes de dosage de faibles quantités de lithium, manganèse, antimoine, brome, fluor, gaz rares, etc. (avec Moureu). — *C. R.*, t. **152**, p. 546 551; 1911. — *J. Ph. et Ch.*, [7], t. **3**, p. 281-286, 335-341, 391-398; 1911.

CHIMIE ORGANIQUE

Acide et éthers cyanhydriques.

Action de l'ammoniaque sur l'acide cyanhydrique. — *Bull.*, [2], t. **17**, p. 2*; 1872. Aussi in Thèse Doct. ès sciences, p. 16-20; 1869.

Sur une combinaison d'acide cyanhydrique et d'acide iodhydrique. — *Bull.*, [2], t. **4**, p. 88-90; 1865. — *C. R.*, t. **61**, p. 380-382; 1865.

Action des composés acides chlorés, bromés, iodés et sulfurés sur les éthers éthyl- et méthylcyanhydriques. — *C. R.*, t. **63**, p. 920-924; 1866.

Sur le chlorhydrate d'acide cyanhydrique. — *C. R.*, t. **65**, p. 410-414; 1867.

Sur une combinaison directe d'aldéhyde et d'acide cyanhydrique (avec Maxwell Simpson). — *C. R.*, t. **65**, p. 414-417; 1867. — *Bull.*, [2], t. 8, p. 277-280; 1867.

Sur une nouvelle base dérivée de l'acide cyanhydrique. — *C. R.*, t. **65**, p. 472-475; 1867.

Indication de combinaison du cyanogène avec l'acide bromhydrique. — *Bull.*, [2], t. **9**, p. 425*; 1868.

Sur deux nouveaux hydrates d'acide cyanhydrique. — *Bull.*, [2], t. **11**, p. 354*; 1869. — Thèse, p. 24-30; 1869.

Réponse à une note de A. Commaille sur l'acide cyanhydrique. — *Monit. Quesnev.*, t. **12**, p. 237-239; 1870.

Etude préliminaire de l'action de l'acide cyanhydrique sur l'acroléine (avec Crommydis). — *Bull.*, [2], t. **25**, p. 481*; 1876.

Sur la protazulmine. — *Bull.*, [2], t. **45**, p. 1-2*, 50-51*; 1886.

Nouvelle méthode de synthèse de composés organiques azotés. Synthèse totale de la xanthine et de la méthylxanthine. — *Bull. Acad. Méd.*, [2], t. **13**, p. 773-775; 1884. — *C. R.*, t. **98**, p. 1523-1526; 1884. — *Bull.*, [2], t. **42**, p. 129-130*, 141-146, 546*; 1884.

Ueber die synthese des Xanthins, ausgehend von der Cyanwasserstoffsäure. — *Berichte d. deutsch. chem. Gesells.*, t. **31**, p. 449-450; 1898; *Bull.*, [3], t. **19**, p. 210*, 244-246; 1898.

Sur la préparation des chlorures de cyanogène. — *Bull.*, [2], t. **5**, p. 403-404; 1866.

Sur l'acétonitrile et le propionitrile. — *Bull.*, [2], t. **9**, p. 2-6; 1868; t. **33**, p. 546*; 1880. — *C. R.*, t. **67**, p. 1256-1257; 1868.

Observation à propos d'une note de MM. C. Vincent et B. Delachanal, relative au cyanure de méthyle pur. — *Bull.*, [2], t. **33**, p. 515-516; 1880.

Carbylamines.

Sur une nouvelle série d'isomères des éthers cyanhydriques gras. — *C. R.*, t. **65**, p. 468-472; 1867. — *Bull.*, [2], t. **8**, p. 216-220; 1867. — Voir aussi dans les *Principes de Chimie* de Naquet, 2e édition, t. II, nov. 1866, p. 421.

Sur les nouveaux nitriles de la série grasse. — *Bull.*, [2], t. **8**, p. 284-295, 395-401; 1867. — *C. R.*, t. **65**, p. 862-865, 901-902; 1867.

Sur les carbylamines. — *C. R.*, t. **66**, p. 1214-1218; 1868. — *Bull.*, [2], t. **11**, p. 211-225; 1869; t. **43**, p. 193*; 1885.

Sur l'isopropylcarbylamine et l'isopropylamine. — *C. R.*, t. **67**, p. 723-727; 1868. — *Bull.*, [2], t. **11**, p. 223-225; 1869.

Sur les produits d'oxydation des carbylamines. — *C. R.*, t. **67**, p. 804-808; 1868.

Action des acides organiques sur les nitriles de la série des acides gras. — *C. R.*, t. **67**, p. 1255-1259; 1868. — *Monit. Quesnev.*, t. **11**, p. 101-103; 1868.

Des nitriles des acides gras. Ensemble des travaux précédents présentés pour o tenir le grade de Docteur ès sciences physiques devant la Faculté des Sciences de Paris, le 17 avril 1869. — *Ann. Chim. et Phys.*, [4] t. **17**, p. 103-260; 1869.

Catéchines.

Catéchine extraite de divers cachous. — *Bull.*, [2], t. **28**, p. 146-147; 1877.

Sur les catéchines. — *C. R.*, t. **85**, p. 342-345; 1877. — *Assoc. franç. Avanc. Sciences*, le Havre. 1877, p. 391-392.

Sur les catéchines et leur constitution. — *C. R.*, t. **85**, p. 752-755; 1877.

Sur les catéchines; catéchines des gambirs. — *C. R.*, t. **86**, p. 668-671; 1878.

Tanins. Matières colorantes de la vigne. Phloroglucines.

Sur l'oxydation des tanins et l'acide gallique. Matière colorante cristallisée obtenue (avec Girard). — *Bull.*, [2], t. **27**, p. 529-530*; 1877.

Acide gallotanique tiré des galles de Mossoul et d'Alep. — *Bull.*, [2], t. **32**, p. 609*; 1879.

Sur l'œnotanin ou tanin du vin. — *Bull.*, [2], t. **27**, p. 496-498; 1877.

Sur les matières colorantes du vin. — *C. R.*, t. **86**, p. 1507-1510; 1878. — *Bull.*, [2], t. **28**, p. 146-147*; 1877. — *J. Ph. et Ch.* [4], t. **28**, p. 466-467; 1878.

Les matières colorantes des vins sont des tanins. — *Bull.*, [2], t. **43**, p. 2*; 1884.

Sur la matière colorante ferrugineuse des vins rouges. — *C. R.*, t. **87**, p. 64; 1878.

Sur l'origine des matières colorantes de la vigne; sur les acides ampélochroïques et la coloration automnale des végétaux. — *C. R.*, t. **114**, p. 623-629; 1892. — *Bull.*, [3], t. **7**. p. 823-829; 1892.

Sur la coloration rouge éventuelle de certaines feuilles et sur la couleur des feuilles d'automne. — *C. B.*, t. **143**, p. 490-491; 1906.

Isomères de la phloroglucine. — *C. R.*, t. **90**, p. 1003-1005; 1880. — *Bull.*, [2], t. **33**, p. 582-587; 1880.

Divers.

Sur les tyrosamines. — *Bull.*, [3], t. **35**, p. 1195-1197; 1906.

Note sur la préparation de l'acétone (avec Saintpierre). — *Bulletin des séances de la Soc. Chim. de Paris*, de 1858-1860 p. 17*, 1860. — *Monit. Quesn.*, t. **2**, p. 104; 1859.

Action du perchlorure de phosphore sur l'iodoforme. — *Bull.*, [2], t. **13**, p. 291*, 316-318; 1870.

Action du phosphore sur l'iodoforme. — *Bull.*, [2], t. **17**, p. 3*; 1872.

Sur un nouvel isomère de la saccharose. — *Assoc. franc. Avanc. Sciences*, Lyon 1873, p. 246-248. — *Bull.*, [2], t. **22**, p. 145-147; 1874.

Sur l'acide disulfoglycérique. — *Bull.*, [2], t. **28**, p. 98*; 1877.

Déshydratations méthodiques des hydrates de carbones. — *Bull.*, [2], t. **31**, p. 530*; 1879.

Nouveaux acides aldéhydiques de constitution analogue à celle de l'acide glyoxylique. — *Bull.*, [2], t. **42**, p. 546*; 1884.

Action de la chaleur rouge sur le formaldéhyde. — *C. R.*, t. **150**, p. 1725-1726; 1910.

Remarques sur la fumée de tabac à propos de la communication de H. Moissan intitulée : « Étude chimique de la fumée d'opium. » — *C. R.*, t. **115**, p. 992-993; 1892.

CHIMIE BIOLOGIQUE

Chlorophylles.

Présentation du premier échantillon de chlorophylle cristallisée. — *Bull.*, [2], t. **28**, p. 147*; 1877.

Sur la chlorophylle. — *C. R.*, t. **89**, p. 861-866; 1879. — *Bull.*, [2], t. **32**, p. 499-504; 1879.

Réponse à TRÉCUL et à CHEVREUL relativement à la chlorophylle cristallisée. — *C. R.*, t. **89**, p. 989-990; 1879.

Remarque à propos de notes de M. A. Etard sur la pluralité des chlorophylles. — *C. R.*, t. **120**, p. 355-356; 1895.

Remarques à propos d'une note de M. C. Flammarion intitulée : « Étude de l'Action des diverses radiations du spectre solaire sur la végétation. » — *C. R.*, t. **121**, p. 960-961; 1895.

Sur les chlorophylles cristallisées. — *Bull.*, [4], t. **5**, p. 306*, 319-320; 1909.

Protéides. Coagulation du sang.

Sur les trois albuminoïdes de l'œuf de poule. — *Bull.*, [2], t. **14**, p. 177*; 1870. — *J. Ph. et Ch.*, [4], t. **13**, p. 16; 1871. — *C. R.*, t. **79**, p. 227, 393; 1874.

Observations à l'occasion de la communication de M. SCHUTZENBERGER relative aux résultats d'une série d'expériences sur les matières albuminoïdes. — *Bull.*, [2], t. **22**, p. 483-484*; 1874.

Expériences préliminaires relatives aux matières minérales contenues dans les matières albuminoïdes (avec ALEXANDROWITCH). — *Bull.*, [2], t. **26**, p. 1-2*; 1876.

Quelques observations relatives à la constitution externe des albuminoïdes et sur leurs transformation. — *Bull.*, [2], t. **43**, p. 577*, 596-602; 1885.

Sur la constitution des albuminoïdes. *Bull.*, [2], t. **44**, p. 578*; 1885.

Existence, dans l'albumen de l'œuf d'oiseau, d'une substance fibrogène pouvant se transformer, *in vitro*, en membranes pseudo-organisées. — *C. R.*, t. **135**, p. 133-139, 268; 1902. — *Bull.*, [3], t. **27**, p. 1068-1072; 1902.

Sur un dédoublement de la fibrine du sang, d'où dérive une substance analogue à l'albumine ordinaire. — *C. R.*, t. **79**, p. 227-229; 1874.

Expériences sur l'albumine du sang. — *Bull.*, [2], t. **22**, p. 51-52*; 1874.

Observation relative à une note de V. URBAIN, sur l'albumine de l'œuf. — *Bull.*, [2], t. **22**, p. 529-530*; 1874.

Sur le rôle que joue l'acide carbonique dans la coagulation de l'albumine du blanc d'œuf. *Bull.*, [2], t. **23**. p. 2*; 1875.

Sur l'hypothèse, due à E. MATHIEU et V. URBAIN, de la coagulation du sang saturé d'acide carbonique. — *Bull.*, [2], t. **23**, p. 482-483*, 530-532; 1875.

Sur la production de la fibrine du sang. — *C. R.*, t. 80, 1360-1363; 1875.

Réponse à la note de MATHIEU et URBAIN relative au rôle que jouerait l'acide carbonique dana la coagulation du sang. — *C. R.*, t. **81**, p. 899-901; 1875; t. **83**. p. 277; 1876.

Sur la coagulation spontanée du sang: gaz du sang avant et après la production de la fibrine. — *Bull.*, [2], t. **24**, p. 531-535; 1875; t. **25**, p. 19*; 1876.

Alcaloïdes bactériens.

Méthode générale d'extraction et de séparation des alcaloïdes animaux ou végétaux. — *C. R.*, t. **114**, p. 1155-1159; 1892. — *Bull.*, [3], t. **7**. p. 466-468*; 1892.

Premières indications sur l'existence des alcaloïdes cadavériques et sur leur extraction. — *Chimie appliqué à la Physiolog., à la Pathol. et à l'Hyg.* t. **1**, p. 253; 1874.

Remarques relatives aux recherches de Selmi sur les ptomaïnes. — *Congrès intern. d'Hygiène*, Paris, 1878; t. **2**, p. 266-267.

Sur les alcaloïdes de la putréfaction. — *Bull. Acad. Méd.*, [2], t. **10**, p. 599-601; 1881.

Peut-on distinguer aujourd'hui les alcaloïdes cadavériques des autres alcaloïdes naturels ou artificiels? — *Bull. Acad. Méd.*, [2], t. **10**, p. 620-622; 1881; *J. Ph. et Ch.*, [5], t. **4**, p. 147-149; 1881.

Les alcaloïdes dérivés des matières protéiqnes sous l'influence de la vie des ferments et des tissus. — *Bull. Acad. Méd.*, [2], t. **10**, p. 1243-1245; 1881.

Alcaloïdes provenant des matières putrides. — *Bull. Acad. Méd.*, [2], t. **11**, p. 158-160; 1882. *Monit. Quesnev.* t. **24**, p. 422-423; 1882.

Sur la découverte des alcaloïdes dérivés des matières protéiques animales. — *C. R.*, t. **94**, p. 1119-1122; 1882. — *Monit. Quesnev.*, t. **24**, p. 550-552; 1882.

Communication préliminaires sur les bases d'origine putréfactive (avec Etard). — *Bull.*, [2], t. **37**, p. 290*, 305-307; 1882.

Sur le mécanisme de la fermentation putride des matières protéiques (avec Etard). — *C. R.*, t. **94**, p. 1357-1360; 1882. — *Monit. Quesnev.*, t. **24**, p. 691-696; 1882.

Sur le mécanisme de la fermentation putride et sur les alcaloïdes qui en résultent (avec Etard). — *C. R.*, t. **94**, p. 1598-1601; 1882. *Monit. Quesnev.*, t. **24**, p. 696-697; 1882.

Sur les produits dérivés de la fermentation bactérienne des albuminoïdes (avec Etard). — *C. R.*, t. **97**, p. 263-267; 1883.

Sur les produits acides dérivés de la fermentation bactérienne des albuminoïdes. — *C. R.*, t. **97**, p. 325-328; 1883.

Ptomaïnes et leucomaïnes.

Sur les leucomaïnes : alcaloïdes dérivés des matières albuminoïdes. — *Bull.*, [2], t. **43**, p. 158-162; 1885. — *Monit. Quesnev.*, t. **27**, p. 421-424; 1885.

Sur les ptomaïnes, les leucomaïnes et la théorie microbienne. — *Bull. Acad. Méd.*, t. **15**, p. 219-222, 259-260, 303-304, 425-431, 512-513, 691-696, 731; 1886. — *J. Ph. et Ch.*, [5] t. **13**, p. 354-360, 401-409; 1886.

Alcaloïdes physiologiques et pathologiques.

Sur les alcaloïdes physiologiques et pathologiques. — *Bull.*, [2], t. **42**, p. 129-130*, 141-146; 1884; t. **43**, p. 158-162, 465-466*; 1885.

Sur les alcaloïdes dérivés de la destruction bactérienne ou physiologique des tissus des animaux. — *Bull. Acad. Méd.*, [2], t. **15**, p. 65-97, 115-139; 1886.

Sur les alcaloïdes bactériens et physiologiques; ptomaïnes et leucomaïnes. — *Bull.*, [2], t. **48**, p. 6-23; 1887.

Alcaloïdes de l'huile de foie de morue.

Communication préliminaire (avec L. Mourgues). — *Bull.*, [2], t. **43**, p. 466*; 1885. — Sur les alcaloïdes de l'huile de foie de morue.— *C. R.*, t. **107**, p. 110-112; 1888. — *Bull.*, [2], t. **50**, p. 547-548*; 1888.— *J. Ph. et Ch.*, [5], t. **18**, p. 289-292; 1888.

Alcaloïdes volatils de l'huile de foie de morue: butylamine, amylamine, hexylamine, dihydrolutidine. — *C. R.*, t. **107**, p. 254-257; 1888.— Sur les alcaloïdes de l'huile de foie de morue. — *Ibid.*, p. 626-629.

Sur un corps, à la fois acide et base, contenue dans les huiles de foie de morue: l'acide morrhuique. — *C. R.*, t. **107**, p. 40-743; 1888.

Sur les alcaloïdes de l'huile de foie de morue. — *Bull.*, [3], t. **2**, p. 213-238, 641*; 1889.

Vie résiduelle et vie anaérobie.

Sur la vie résiduelle et les produits du fonctionnement des tissus séparés de l'être vivant (avec Lando Landi). — *C. R.*, t. **114**, p. 1048-1053, 1151-1159, 1312-1317; 1892.

Phénomènes de la vie résiduelle du muscle séparé de l'être vivant. — Action physiologique des bases musculaires (avec Lando Landi). — *C. R.*, t. **114**, p. 1449-1455; 1892.

Sur les produits du fonctionnement du muscle séparé de l'être vivant et sur la vie anaérobie des tissus (avec Lando Landi). — *Ann. Ch. et Ph.*, [6], t. **28**, p. 28-70; 1893.

Sur le rôle des ferments anaérobies. — *Bull.*, [3], t. **5**, p. 289-290*; 1891.

Le fonctionnement anaérobie des tissus des animaux. — *Arch. de Physiolog. norm. et pathol.*, [5], t. **5**, p. 1-16; 1893.

Quelques remarques préliminaires sur le mécanisme de la désassimilation des albuminoïdes et de la formation de l'urée dans l'économie. — *C. R.*, t. **118**, p. 902-904; 1894.

Existence normale de l'arsenic chez les animaux.

Sur la localisation de l'arsenic dans les os. — *Bull. Acad. Méd.*, [3], t. **22**, p. 4-5, 55; 1889.

Sur l'existence normale de l'arsenic chez les animaux et sa localisation dans certains organes. — *C. R.*, t. **129**, p. 929-936; 1899. — *Bull. Acad. Méd.*, [3]. t. **42**, p. 561-568; *Bull.*, [3], t. **23**, p. 2*, 4-9; 1900.

Localisation, élimination et origines de l'arsenic chez les animaux.— *C. R.*, t. **130**, p. 284-291; 1900. — *Bull. Acad. Méd.*, [3]. t. **43**, p. 116-126; 1900. — *Bull.*, [3], t. **23**, p. 195*, 302-309; 1900. — *Rev. gén. Sc. pures et appliquées*, t. **12**, p. 207-213; 1901.

L'arsenic existe normalement chez les animaux et se localise surtout dans leurs organes ectodermiques. — *C. R.*, t. **134**, p. 1394-1399; 1902. — *Bull.*, [3], t. **27**, p. 843-847; 1902.

Observation à propos d'une note de G. Bertrand, intitulée : « Sur l'existence de l'arsenic dans la série animale. — *C. R.*, t. **135**, p. 812; 1902.

Localisation de l'arsenic normal dans quelques organes des animaux et des plantes. Ses origines. — *C. R.* t., **135**, p. 833-838; 1902. — *Bull.*, [3], t. **29**, p. 31-35; 1903.

Observation à propos d'une note de F. Garrigou, intitulée : « Diffusion de l'arsenic dans la nature. » — *C. R.*, t. **135**, p. 1115; 1902.

L'arsenic existe-t-il normalement dans tous les organes de l'économie animale ? — *Bull.*, [3], t. **29**, p. 913-920; 1903. — *C. R.*, t. **137**, p. 295-301; 1903.

La fonction menstruelle et le rut chez les animaux. Rôle de l'arsenic dans l'organisme. — *C. R.*, t. **131**, p. 361-367, 432; 1900. — *Bull. Acad. Méd.*, [3], t. **44**, p. 190-202; 1900.

Origines alimentaires de l'arsenic normal chez l'homme (avec P. Clausmann). — *C. R.*, t. **139**, p. 101-108; 1904.

Ferments digestifs.

Sur la modification insoluble de la pepsine. — *C. R.*, t. **94**, p. 1192-1195; 1882. — *Monit. Quesnev.*, t. **24**, p. 557-558; 1882.

Sur les modifications solubles et insolubles du ferment de la digestion gastrique. — *C. R.*, t. **94**, p. 652-655; 1882. — *Monit. Quesnev.*, t. **24**. p. 419-420, 421-422; 1882. — *Bull. Acad. Méd.*, [2], t. **11**, p. 314-316; 353-356, 579-581; 1882.

Sur la digestion pancréatique et la digestion gastrique. — *Bull.*, [2], t. **43**, p. 258*; 1885.

Remarques relatives à une communication de M. Arthus et A. Huber intitulée : « Fermentations vitales et fermentations chimiques. » — *C. R.*, t. **115**, p. 841; 1892.

Sur la uéfrozymase. — *Bull. Acad. Méd.*, [3], t. **28**, p. 932-933; 1892.

Réponse de M. A Gautier à des attaques de M. Hector Grasset. — *La France médicale*, 58e année, p. 111-112; 1911.

Divers.

Nature chimique de la matière colloïde des kystes de l'ovaire (avec G. Darembero et P. Cazeneuve). — *C. R. de la Soc. de Biologie*, [6], t. **1** p. 243-246; 1874. *Bull.*, [2], t. **22**, p. 50-51*, 100-104; 1874.

Préparation et dosage du glycogène. — *C. R.*, t. **129**, p. 701-705; 1889.

Sur les matières vénéneuses produites par l'homme et les animaux supérieurs. — *Bull. Acad. Méd.*, [2], t. 10, p. 776-780; 1881. — *Monit. Quesnev.*, t. **23**, p. 736-738; 1881.

Sur le venin du Naja tripudians (Cobra capello) de l'Inde. — *Bull. Acad. Méd.*, [2], t. 10, p. 933, 947-953, 955-957; 1881; t. 15, p. 158-159; 1886. — *Monit. Quesnev.*, t. **23**, p. 885-890; 1881.

Observations relatives à une note de M. G. Calmels sur le venin des batraciens (avec Etard). — *C. R.*, t. 98, p. 631; 1884.

Sur la variation des races et des espèces. — *C. R.*, t. **133**, p. 570-572; 1901.

Sur les mécanismes de la variation des races et les modifications moléculaires qui accompagnent ces variations. — *C. R.*, t. **153**, p. 531-539; 1911.

Remarques à propos de la note de M. Jonin, intitulée : « Vie latente des graines. » — *C. R.*, t. **122**, p. 1351-1352; 1896.

Remarques à propos de la note de M. Becquerel intitulée : « Sur la suspension momentanée de la vie chez certaines graines. » — *C. R.*, t. 148, p. 1054; 1909.

CHIMIE APPLIQUÉE

Cacodylates. Méthylarsinate de soude ou arrhénal.

Emplois thérapeutiques de l'acide cacodylique et de ses dérivés. — *Bull. Acad. Méd.*, [3], t. 41, p. 564, 604-624; 1899.

Sur les préparations cacodyliques; leurs modes d'administration et leurs caractères de pureté. — *Bull. Acad. Méd.*, [3], t. **42**, p. 402-407, 549-550; 1899.

La médication par l'arsenic latent. — *Bull. Acad. Méd.*, [3], t. 46, p. 20-50, 64-103; 1901. — *C. R.*, t. **134**, p. 950-953; 1902.

Médication arrhénique. — Voir : *C. R.*, t. **134**, p. 329-336, 680, 685-686; 1902. — *Bull. Acad. Méd.*, [3], t. **47**, p. 98-107, 189-218, 516-534, 535; 1902; t. 48, p. 550-561, 811-824, 658; 1902; t. 49, p. 57-58; 1903.

Hygiène.

Sur les eaux d'égoût et l'infection de la Seine. — Rapports aux conseils d'hygiène. — Intoxications par l'acide cyanhydrique, le plomb, l'oxyde de carbone. — Stérilisation des eaux. Aliments et régimes. (Voir l'ouvrage de M. Lebon.)

Agriculture.

Recherches sur la fixation de l'azote par le sol et les végétaux (avec R. Drouin). — *C. R.*, t. 108, p. 754-757, 863-866, 944-947, 1098-1101, 1174-1176, 1232-1234, 1605-1607; 1888.

Remarques à propos d'une communication de BERTHELOT intitulée : « Recherches nouvelles sur la fixation de l'azote par la terre végétale; influence de l'électricité. » — *C. R.*, t. **109**, p. 287; 1889.

Sur la fixation de l'azote par le sol arabe (avec R. DROUIN). — *C. R.*, t. **113**, p. 820-825, 1082; 1891; t. **114**, p. 19; 1892.

Sur la fixation de l'azote atmosphérique par le sol et les végétaux (avec DROUIN). — *Bull.*, [3], t. **7**, p. 53-69, 84-97; 1892.

Sur le rôle que jouent les matières humiques dans la fertilité des sols et dans l'assimilation de l'azote (à propos d'une note de M. DUMONT). — *C. R.*, t. **124**, p. 1205-1206; 1897.

Sur l'emploi de l'arsenic pour la destruction des insectes nuisibles à l'agriculture. — *Compte rendu des séances du Cons. d'Hyg. pub. du dép. de la Seine.* — 1906; p. 811-812, 815.

A propos d'une note de M. P. CAZENEUVE sur les dangers de l'emploi en agriculture, au point de vue de l'hygiène, des insecticides à base arsenicale. — *Bull., Acad. Méd.*, [3], t. **59**, p. 192, 202, 229-234, 244; 1908.

Sur l'emploi des arsenicaux en agriculture (avec MOUREU). — *Bull. Acad. Méd.*, [3], t. **61**, p. 99-103, 158-160, 187-190, 193; 1909.

Remarques à propos de la note de M. ANDOUARD intitulée : « Étude sur la valeur agricole du phosphate d'alumine du Grand Connétable. » — *C. R.*, t. **120**, p. 356-358; 1895.

Remarque à propos d'une note de M. PRILLIEUX, sur une maladie de la Barbe de capucin. — *C. R.*, t. **116**, p. 534-535; 1893.

Œnologie. Sophistication des vins.

Sur une maladie non encore décrite des vins du midi de la France dits « vins tournés ». — *C. R.*, t. **86**, p. 1338-1341; 1878.

Sur la coloration frauduleuse des vins et les moyens de la reconnaître. — *Bull.*, [2], t. **25**, p. 241-242*, 435-445, 483-498, 530-538; 1876.

Du mouillage des vins et de ses signes. Influence des plâtrage, collage, vinage, etc., sur le poids de l'extrait sec. — *Bull.*, [2], t. **27**, p. 7-17; 1877.

Sur l'alcoolisation des vins. — *Bull. Acad. Méd.*, [2], t. **16**, p. 445-450; 1886.

Modifications corrélatives de la formation de l'alcool dans les jus sucrés qui fermentent. Distinction des moûts alcoolisés ou « mistelles » et des vins de liqueur (avec G. HALPHEN). — *C. R.*, t. **136**, p. 1373-1379; 1903. — *J. Ph. et Ch.*, [6], t. **18**, p. 49-56, 117-121; 1903.

Sur le plâtrage des vins. — *Bull. Acad. Méd.*, [3], t. **20**, p. 73-100; 1888; t. **26**, p. 125-127; 1891.

Détermination du mouillage des vins (avec A. CHASSEVANT et MAGNIER DE LA SOURCE). — *J. Ph. et Ch.*, [6], t. **13**, p. 14-18; 1901.

Application aux vins de Perse de la règle caractérisant le mouillage dite « somme alcool + acide ». — *J. Ph. et Ch.*, [6], t. **24**, p. 403-404; 1906.

Polémiques sur la règle « somme alcool + acide ». — *Ann. Inst. Pasteur*, t. **10**, p. 403-407; 1896. — *Rev. de Viticulture*, t. **17**, p. 341-346, 439-443; 1902.

GÉOPHYSIQUE

Eaux minérales et thermales.

Les eaux thermominérales : leur origine et leurs relations avec la structure du sol. — *Revue Scientifique* (*R. rose*), [3], t. **9**, p. 641-651 ; 1885.

Observations relatives à la production des eaux minérales froides : eaux sulfatées magnésiennes allemandes ou bohémiennes. — *Bull. Acad. Méd.*, [3], t. **27**, p. 820-821 ; 1892.

Origine des eaux thermales et leur minéralisation. — *Revue Scientifique* (*R. rose*), [5], t. 8, p. 545-548, 577-582; 1907.

Caractères différentiels des eaux de source d'origine superficielle ou météoriques et des eaux d'origine centrale ou ignée. — *C. R.*, t. **150**, p. 436-441 ; 1910.

Origine des eaux thermales sulfureuses. Sulfosilicates et oxysulfures dérivés des silicates naturels. — *C. R.*, t. **132**, p. 740-746; 1901.

Volcanisme.

(Voir aussi : Chimie des phénomènes volcaniques, p. 205.)

A propos d'une note de R. V. Matteucci intitulée : « Sur les particularités de l'éruption du Vésuve. » — *C. R.*, t. **129**, p. 66-67; 1899.

A propos d'une note de R. V. Matteucci intitulée : Sur la production simultanée de deux sels azotés dans le cratère du Vésuve. » — *C. R.*, t **131**, p. 965; 1900.

Produits gazeux dégagés par la chaleur de quelques roches ignées. — *C. R.*, t. **132**, p. 58-64; 1901.

Sur l'origine des gaz et le mécanisme des phénomènes volcaniques. — *Bull.*, [3], t. **29**, p. 147*, 191-197; 1902.

Intervention réelle de l'eau dans les phénomènes éruptifs. — *Rev. Scientifique* (*R. rose*) 45e année, 2e sem., p. 545-548; 1907. — 47e année, 2e sem. p. 673-680 ; 1909.

Intervention et rôle de l'eau dans les phénomènes volcaniques. — *Annales des Mines*, [10], t. **16**, p. 213-230; 1909.

Sur les gaz des fumerolles volcaniques. — *C. R.*, t. **148**, p. 1708-1715; 1909.

La genèse des eaux thermales et ses rapports avec le volcanisme. — *Bull. Acad. Méd.*, [3], t. **55**, p. 337-364 ; 1906. — *Ann. des Mines*, [10], t. **9**, p. 316-370; 1906.

A propos de la composition des fumerolles du Mont Pelé. Remarques sur l'origine des phénomènes volcaniques. — *C. R.*, t. **136**, p. 16-20; 1903.

Observations sur la nature et l'origine des gaz qui forment les fumerolles volcaniques ou qui sortent des cratères des anciens volcans. — *C. R.*, t. **149**, p. 84-91, 472; 1909. — *Bull.*, [4], t. **5**, p. 977-986; 1909.

Sur l'existence d'azotures, argonures, arséniures et iodures dans les roches cristalliniennes. — *C. R.*, t. **132**, p. 932-938; 1901.

Phosphates naturels.

La brushite dans les grottes de Minerve (Aude) (avec G. Gautier). — *Revue gén. Sciences pures et appliq*, p. 790-799; 1890.

Sur des phosphates en roche d'origine animale et sur un nouveau type de phosphorites. — *C. R.*, t. **116**, p. 928-933, 1022-1028; 1893.

Sur quelques phosphates naturels rares ou nouveaux : brushite, minervite. — *C. R.*, **116**, p. 1171-1177; 1893.

Sur la genèse des phosphates naturels et, en particulier, de ceux qui ont emprunté leur phosphore aux êtres organisés. — *C. R.*, t. **116**, p. 1271-1276; 1893.

Formation de phosphates naturels d'alumine et de fer. Phénomène de la fossilisation. — *C. R.*, t. **116**, t. 1491-1496; 1893.

Sur quelques phosphates minéraux nouveaux ou très rares et sur la genèse des phosphates naturels. — *Bull.*, [3], t. **9**, p. 884-907; 1893.

Sur un gisement de phosphates de chaux et d'alumine contenant des espèces rares ou nouvelles et sur la genèse des phosphates et nitres naturels (Mémoire d'ensemble). — *Ann. des Mines*, [9], t. **5**, p. 5-53; 1894.

Sur un minéral nouveau l'« hydrodolomie ». — *Bull.*, [2], t. **44**, p. 1-2*, 417*, 577*; 1885.

MÉTHODES TECHNIQUES

Filtration et stérilisation, à froid, des liquides fermentescibles. — *Bull. Acad. Méd.*, [2], t. **11**, p. 314, 353; 1882. — *Bull.*, [2], t. **42**, p. 146-150, 193*; 1884.

Remarques sur les filtres d'amiante. — *C. R.*, t. **117**, p. 964-966; 1893.

A propos de l'invention des bougies filtrantes en terre poreuse. — *C. R.*, t. **151**, p. 1016-1017; 1910.

Méthode pour recueillir et conserver les gaz des fumerolles, des sources ou des sols volcaniques. — *C. R.*, t. **149**, p. 245-250; 1909. — *Bull.*, [4], t. **5**, p. 986-989; 1909.

Dialyseur rapide et continu. — *Bull.*, [3], t. **6**, p. 1-2*; 1891.

Absorbeur-laveur à gaz. — *Bull.*, [3], t. **23**, p. 98*, 141-144; 1900.

Dispositif des appareils destinés à doser les gaz combustibles de l'air. — *Ann. Ch. et Phys.*, [7], t. **22**, p. 46-60; 1901.

Sur les appareils en quartz fondu. — *C. R.*, t. **130**, p. 816; 1900.

Four tubulaire à températures fixes se réglant à volonté. — *C. R.*, t. **122**, p. 556-573; 1896; t. **130**, p. 628-636; 1900. — *Bull.*, [3], t. **23**, p. 322*, 326-331; 1900.

LIVRES

1. Étude générale des eaux potables. Thèse de doctorat en médecine. — Montpellier, J. Martel aîné, gr. in-8°, 244 p.; 1862. — Éditée en 1863 chez J.-B. Baillière.

2. Des nitriles des acides gras. Thèse de doctorat ès sciences. — Paris, Gauthier-Villars, in-4°, 163 p.; 1869.

3. Des fermentations. Thèse d'agrégation de la Faculté de Médecine de Paris, 1869; A. Parent, F. Savy, in-8°, 123 p.; 1869.

4. Chimie appliquée à la Physiologie, à la Pathologie et à l'Hygiène. — Paris. F. Savy, in-8°, t. I, 592 p.; t. II, 598 p.; 1874.

5. Sur la sophistication et l'analyse des vins. — Paris. J.-B, Baillière, in-12; 2e éd., 204 p.; 1877; 3e éd., 268 p.; 1884; 4e éd., 356 p.; 1891.

6. Le cuivre et le plomb dans l'alimentation et l'industrie au point de vue de l'hygiène. — Paris, J.-B. Baillière, in-12, 310 p.; 1883.

7. Cours de Chimie minérale (tome I), organique (tome II), et biologique (tome III). 1re édition (Savy), 3 volumes, I, 1887; II, 1887; III, 1892. 2e édition (Masson) I, 1895; II, 1896; III (avec Arthus), 1896. 3e édition (Masson), II (avec Delépine). 1906. in-8°.

8. La chimie de la cellule vivante. — Paris, Masson et Gauthier-Villars, in-8° petit, 175 p.; 1894.

9. Les toxines microbiennes et animales. — Paris, 4, rue Antoine-Dubois, gr. in-8°, 619 p.; 1896.

10. Cent vingt exercices de Chimie pratique (avec J. Albahary). Paris, Masson. — in-16, 211 p.; 1899.

11. L'alimentation et les régimes chez l'homme sain et chez les malades. — Paris, Masson, gr. in-8°; 1re éd., 528 p., 1904; 2e éd., 528 p., 1904; 3e éd., 750 p., 1908.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 27 JANVIER 1922

Présidence de MM. G. ANDRÉ et BLAISE, *présidents.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidants :

Mlle O. GROSDENIS, préparateur à la Faculté des Sciences, 1, rue Pierre-Curie, Paris (5e);

M. Raymond CHARONNAT, pharmacien, licencié ès sciences physiques, interne des Hôpitaux, 84, avenue de la République, à Paris;

M. Sojiro KAWASE, professeur au Collège de sériciculture à Ujeda, Japon, 29, rue du Laos à Paris;

M. COMAR, licencié ès sciences physiques, 2, rue Guynemer, Paris, 6e, laboratoire de chimie organique de la Sorbonne;

M. DELAVILLE, licencié ès sciences physiques, laboratoire de chimie organique de la Sorbonne.

Sont nommés membres non résidants :

M. Winslow Alven DUERR, bachelor of arts, Cornwall-on-Hudson, N. Y. (U. S. A.);

M. le Dr L. H. BAEKELAND, Snug Rock, Harmony-Park, Yonkers-on-Hudson (U. S. A.).

Sont proposés pour être membres résidants :

M. Georges SANDULESCO, 4, rue Quatrefages, Paris 5e;

M. André GIRARD, 6, rue Berthollet, Paris, 5e.

présentés par MM. E. FOURNEAU et TRÉFOUEL.

Mlle Grandidier, 9, square Thiers, à Saint-Denis;
M. Cornillot, 39, rue Gazan, Paris, 14e;
M. Le Pelletier de Rosanbo, 22, rue Oudinot, Paris, 7e,

présentés par MM. Blaise et Marquis.

M. Joseph-Antoine Brichignac, diplômé de l'Institut de chimie industrielle de Lyon, 4, rue Léon-Cogniet, Paris, 17e, présenté par M. Haller et Mme Ramart.

Sont proposés pour être membres non résidants :

M. Auguste Foison, 9, avenue Berthelot, Lyon;
M. Maurice Pfeiffer, 31, cours de la Liberté, Lyon;
M. Bouvier, 25, cours Gambetta, Lyon;
M. Chapuis, 4, rue Framassac, Lyon ;
M. Danay, à Écully (Rhône);
M. Gravillon, 5, rue Pierre-Corneille, Lyon ;
M. Jantet, 6, place des Célestins, Lyon;
M. Paul Fivot, 9, rue Adélaïde-Perrin, Lyon;
M. Joseph Rocher, 13, rue de Marseille, Lyon;
M. Reisdorff, rue Joseph-Forest, Saint-Fons;
M. Sarvonat, chemin de Tassin, La Demi-Lune;
Mlle Jeanne Félix, 4, montée des Roches, Lyon-Vaise;
Mlle Suran, 28, rue du Plat, Lyon,

chimistes à la Société chimique des Usines du Rhône, présentés par MM. Grillet et Kœtschet;

M. Henri Rosset, chef de Travaux à la Faculté des Sciences de Nancy, 1, rue de Grandville à Nancy, présenté par MM. Guntz et Blaise;

M. K. Koang, Institut de chimie, 67, rue Pasteur, à Lyon, présenté par MM. Pierson et Dœuvre.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Recherches sur la variation de l'iode chez les principales laminaires de la côte bretonne. — Recherches sur l'exploitation et l'utilisation industrielle des principales laminaires de la côte bretonne, de M. P. Freundler et Mlle Y. Ménager.

Les métaux précieux, de J. Voisin (Editeur : J. B. Baillière).

La théorie de Bohr, la constitution de l'atome et la classification périodique des éléments, de E. Bauer (Editeur : J. Hermann).

Traité de chimie générale, de W. Nernst, 1re partie, traduction de A. Corvisy (Éditeur : J. Hermann).

Emil Fischer, sein Leben und sein Werk, de Kurt Hœsch (édité par la Deutschen chemischen Gesellschaft).

Un pli cacheté (n° 308) a été déposé par MM. Versepuy et Mailhe à la date du 28 janvier 1922.

En quittant la présidence, M. G. André prononce les paroles suivantes :

Mes chers Collègues,

Parvenu au terme du mandat que vous m'avez fait le grand honneur de me confier, je dois vous présenter, en quelques mots, l'état de notre Société pendant l'année 1921.

1° Le nombre des membres de la Société a augmenté dans des proportions considérables. Nous enregistrons, en effet, les chiffres suivants : Paris, 32 ; départements, 90 ; étranger, 26 ; Pologne, 150 ; Tchécoslovaquie, 46 ; soit un total de 344 membres nouveaux. Ce magnifique résultat, notamment pour la Pologne et la Tchécoslovaquie, nous le devons au zèle infatigable de notre excellent secréraire général, M. Fourneau, ainsi qu'à celui de notre secrétaire adjoint, M. Tiffeneau.

Il nous faut noter également que beaucoup de membres nouveaux nous viennent de l'industrie, résultat dont nous avons le droit de nous réjouir en pensant à la pénétration plus que jamais indispensable de la science et de la pratique.

Nous avons malheureusement à déplorer la perte toute récente d'un de nos membres d'honneur les plus distingués : M. le professeur Ciamician, de Bologne. Très connu par ses travaux sur le groupe du pyrrol, M. Ciamician s'était consacré, dans ces dernières années, à une série de recherches de la plus haute portée dans lesquelles il s'était efforcé d'élucider le mécanisme de la synthèse des principes immédiats par les végétaux.

Vous avez été particulièrement assidus à nos séances, dont l'intérêt s'est accru grâce à la réalisation d'une idée, déjà ancienne, mais qui n'avait pu être mise jusqu'ici à exécution : la création de conférences-causeries.

Je ne saurais trop remercier encore une fois MM. Auger, Lassieur, Baume et Javillier de nous avoir entretenu de sujets d'actualité ; sans oublier M. Sörensen auquel nous sommes redevables de la belle conférence qu'il a bien voulu nous faire au mois de mai dernier. La Société fait appel à tous ceux qui sont soucieux de l'avenir de la science dans notre pays pour que ces conférences-causeries aient lieu régulièrement dans l'avenir. Le succès qu'elles ont obtenu montre qu'elles répondent à un véritable besoin.

2° En ce qui concerne la rédaction de notre *Bulletin*, le nombre des extraits a passé de 2323 en 1920 à 3188 en 1921, accusant ainsi une augmentation énorme. Le nombre des mémoires originaux ne s'est, par contre, que trop faiblement accru : 104 en 1920; 111 en 1921. Il est nécessaire que ce dernier chiffre soit notablement dépassé dans la suite.

Si nos dépenses s'accroissent, il est juste de dire, ainsi que vous le savez, que grâce à l'intervention de M. Maurice Barrès au Parlement et à l'active propagande de notre collègue M. Moureu, une subvention de cinquante mille francs — qui a été renouvelée pour l'année courante — nous a permis de faire face aux dépenses occasionnées par la publication des extraits. Nous devons, à cette occasion, remercier vivement les autres Sociétés de la délicatesse dont elles ont fait preuve en laissant reporter cette somme sur la seule Société chimique de France.

La Caisse des recherches scientifiques, sur l'initiative de M. Moureu, nous a accordé une subvention de six mille francs pour payer les frais de la publication des mémoires. Nous remercions de tout cœur son président de nous avoir, dans la circonstance, prêté une aide efficace.

3° D'autre part, la Société chimique a reçu d'un généreux donateur, M. Ancel, un legs de dix mille francs, dont la vente servira, suivant la volonté du testateur, à fonder un prix annuel destiné à récompenser un travail sur l'électrochimie. La Société doit également remercier le Syndicat des produits chimiques qui a bien voulu mettre à sa disposition une somme de mille francs.

Je voudrais, en terminant, vous faire part d'un projet dont nul ne saurait contester les avantages moraux et matériels que pourrait en retirer la science française : il s'agit de la création de la Maison du chimiste, création qui nous permettrait de réunir sous le même toit toutes les sociétés chimiques. Cette Maison du chimiste comporterait une bibliothèque, des salles de conférences, peut-être même un laboratoire. Souhaitons vivement que ce projet devienne bientôt une réalité, et qu'un nouveau Mécène, en récom-

pense des services que notre science rend tous les jours à la collectivité, veuille bien penser à nous.

Mes chers Collègues,

La tâche d'un président est toujours lourde ; je me suis efforcé de suivre la voie que m'avaient tracé mes prédécesseurs, et mon excellent ami G. Bertrand en particulier. Cette tâche, d'ailleurs, vous me l'avez facilitée, ce dont je vous suis profondément reconnaissant. Si j'ai pu rendre quelque service à la Société, j'en reporte tout le mérite à nos collègues du Conseil qui m'ont guidé, à notre très distingué Secrétaire général auquel j'ai déjà rendu hommage en vous rappelant le nombre considérable d'adhérents qu'il nous a recrutés, à notre Rédacteur en chef dont le travail matériel augmente en raison du nombre croissant des extraits et de leur variété, enfin à l'agent de notre Société.

Je prie M. Blaise de vouloir bien maintenant occuper le fauteuil de la présidence. La place que M. Blaise a conquise dans la science est trop connue de vous pour que je me permette de faire ici son éloge.

Si — comme nous en sommes tous persuadés d'avance — les qualités de l'administrateur sont à la hauteur de celles du savant, nous pouvons être rassurés quant à l'avenir de notre Société : elle se trouve en de très bonnes mains.

M. Blaise, prenant la présidence, remercie en quelques mots les membres de la Société et exprime à son prédécesseur, M. André, toute la gratitude de la Société chimique pour le dévouement avec lequel il s'est acquitté de ses fonctions de président.

La chimie aux Etats-Unis.

M. Moureu, dans une causerie pleine d'intérêt, fait part à la Société des impressions qu'il a recueillies lors de son voyage de mission aux États-Unis ; voyage au cours duquel il a pu visiter différentes Universités et Institutions scientifiques importantes.

Sur l'autoxydation : les antioxygènes.

L'interprétation logique de remarques faites au cours d'un travail sur les modes d'altération de l'acroléine a conduit MM. Ch. Moureu et Ch. Dufraisse à supposer que certains corps, ajoutés en proportions infimes à des substances autoxydables, devaient empêcher ces substances de fixer l'oxygène libre. L'expé-

rience a confirmé leurs vues théoriques et a montré que les phénols possédaient la propriété de s'opposer à l'action de l'oxygène sur les substances autoxydables. Les corps qui jouissent de cette propriété ont reçu le nom d'*antioxygènes*.

Les expériences de vérification ont porté sur de nombreux composés à fonction phénolique et sur les substances autoxydables les plus variées.

Suivant la nature des phénols et leurs proportions, on peut observer toute la gamme des actions inhibitrices jusqu'à la suppression complète, au moins en apparence, de toute action de l'oxygène.

Les phénols qui se sont révélés les plus actifs sont la pyrocatéchine, l'hydroquinone et le pyrogallol; le phénol ordinaire et la résorcine le sont peu. La phloroglucine, opposée à l'acroléine, non seulement n'a pas ralenti l'oxydation de cet aldéhyde, mais encore a même paru l'accélérer : ce résultat ne doit pas surprendre outre mesure puisque la phloroglucine se comporte souvent non comme un triphénol mais comme une tricétone.

L'activité de certains phénols peut être considérable. C'est ainsi que l'hydroquinone parait arrêter toute oxydation de l'acroléine à la dose de 1/20.000 et manifeste encore une certaine action retardatrice à la dose de 1/1.000.000 (un millionième).

La durée d'action parait être aussi très grande ainsi que cela ressort tout d'abord des expériences réelles de conservation effectuées sur divers corps altérables et prolongées pendant plusieurs années. De plus, le phénol introduit ayant été retrouvé en grande partie inaltéré après de longues périodes, son action n'a pas de raison de s'atténuer rapidement avec le temps.

En même temps qu'ils fixent l'oxygène libre, les corps autoxydables manifestent souvent certaines réactions secondaires, des condensations en général, qui se traduisent extérieurement par diverses modifications de l'apparence du produit. C'est ainsi qu'il se produit des changements de teinte, des précipités, de l'épaississement, du durcissement, du rancissement, etc.

En même temps qu'ils ralentissent le phénomène primitif d'autoxydation, les phénols ralentissent aussi les phénomènes secondaires dont il vient d'être parlé : le furfurol ne noircit plus, l'acroléine ne précipite plus de disacryle, le styrolène ne se charge plus de métastyrolène, l'huile de lin se maintient fluide même si on l'expose à l'air en couches minces (trois ans d'observation), les corps gras ne rancissent plus, etc.

Les auteurs se sont préoccupés de pénétrer le mécanisme de

l'action antioxygène et ils exécutent actuellement des expériences en vue de vérifier l'hypothèse qui leur a paru la plus vraisemblable. D'ores et déjà ils croient pouvoir rapporter cette action à une action catalytique. On remarquera combien cette catalyse doit être active puisque, dans l'exemple cité plus haut (1/20.000 d'hydroquinone dans l'acroléine), une molécule d'antioxygène préserve de l'oxydation quarante mille molécules de corps autoxydable.

Les faits rapportés ci-dessus auront sans doute des répercussions dans les sciences biologiques, en raison de l'importance des phénomènes d'autoxydation chez les êtres vivants et aussi de la présence de composés phénoliques dans les divers organismes. Quelques conséquences apparaissent immédiatement.

On rencontre des phénols très variés et en quantités importantes chez les végétaux; le contraire est constaté chez les animaux. Or, les premiers sont des êtres à vie ralentie et, par suite, à oxydations peu intenses, tandis que les seconds, les animaux à sang chaud surtout, ont une vie active et des oxydations intenses. Les phénols ne joueraient-ils pas chez les premiers le rôle d'agents protecteurs contre une action trop vive de l'oxygène?

Des essais effectués en vue d'observer une action retardatrice sur autoxydation de l'hémoglobine n'ont pas donné de résultats positifs. La cause en serait peut être dans l'extraordinaire vitesse avec aquelle l'hémoglobine fixe l'oxygène : l'action des phénols serait trop lente pour donner des effets appréciables dans les conditions habituelles des expériences.

Il est vraisemblable, toutefois, que les phénols doivent agir énergiquement sur quelque stade des processus d'oxydation chez les animaux supérieurs. L'on peut en voir une preuve dans leur toxicité, les phénols les plus actifs comme antioxygènes se trouvant être, en même temps, les plus toxiques, et les symptômes de l'intoxication rappelant généralement ceux de l'asphyxie.

La considération du pouvoir antioxygène pourra peut-être aussi fournir des renseignements utiles sur divers phénomènes biologiques tels, par exemple, que l'action antiseptique des phénols ou l'action physiologique de certaines toxines ou des venins.

Enfin, en pharmacologie, l'action antithermique de certains médicaments recevra sans doute quelque éclaircissement de la notion d'antioxygène.

D'une part, en effet, les phénols sont des antithermiques, et vraisemblablement le sont-ils parce qu'ils atténuent l'intensité des oxydations dans l'économie, et, d'autre part, les antithermiques utilisés en thérapeutique sont des substances aromatiques dont

on a, dans plusieurs cas, reconnu la transformation dans l'organisme en composés phénoliques, ce qui est de nature à laisser supposer qu'eux aussi agissent, en dernière analyse, comme antioxygènes.

M. A. Job insiste sur l'intérêt que présente la communication de MM. Moureu et Dufraisse. A vrai dire, on connaissait déjà, dans le domaine de l'oxydation, des faits de catalyse négative. Sans compter les observations anciennes sur l'oxydation du phosphore et les agents qui la retardent, on peut citer, plus près de nous, des études très bien faites sur l'oxydation du sulfite neutre de sodium. MM. Lumière et Seyewetz (*Bull. Soc. chim.*, 1905), ont montré précisément que les diphénols retardent beaucoup cette oxydation, et ils leur donnent le nom d'antioxydants. Mais le même sujet avait été traité par Bigelow (*Zeit. f. physik. Ch.*, 1898) et par Titoff (*Ibid.*, 1903). D'après Bigelow, l'oxydation du sulfite neutre de sodium en liqueur étendue est retardée par des traces d'alcool benzylique, de benzaldéhyde, de mannite, de glycérine, de phénol; le chlorure stanneux aussi est un retardateur remarquable. Titoff, pour expliquer cette action, met en évidence les catalyseurs positifs de l'oxydation du sulfite de soude, et en particulier le cuivre, auquel cette réaction est extraordinairement sensible, et il arrive à cette conclusion que le rôle du catalyseur négatif est simplement de paralyser (par la formation d'un complexe) l'action du catalyseur positif.

L'explication, pour ces faits isolés, semblait suffisante. Mais ce qui est tout à fait nouveau et important dans les résultats donnés par MM. Moureu et Dufraisse, c'est la généralisation du phénomène. Quand on voit l'hydroquinone, en quantité infime, protéger contre l'oxygène des corps aussi nombreux, aussi différents les uns des autres, et purifiés avec autant de soin, on se prend à douter qu'elle ait pu vraiment, dans chacun des cas, neutraliser un catalyseur positif. Une autre explication se présente à l'esprit. On peut imaginer que les molécules actives de l'oxygène (probablement de la forme —O—O) qui sont en petit nombre, rétrogradent sous l'influence de l'hydroquinone et redeviennent inactives (probablement de la forme O=O). C'est-à-dire que l'hydroquinone est un catalyseur *positif* de la réaction : —O—O → O=O et joue son rôle en déplaçant l'équilibre apparent des deux formes jusqu'à supprimer presque complètement la forme active.

A la suite de la communication de MM. Ch. Moureu et Dufraisse,

et des remarques de M. Job, M. Matignon présente les observations suivantes :

« Je demande la permission d'ajouter quelques mots aux observations présentées à la suite de l'intéressante communication de M. Dufraisse.

Tout d'abord, à mon avis, il n'y a aucun doute, les antioxygènes ne sont pas des catalyseurs ; ce sont au contraire des anticatalyseurs. Pour faire rentrer ces phénomènes dans le cadre de nos connaissances actuelles, il faut les envisager comme réalisant une catalyse négative suivant la première explication proposée par M. Job ; c'est-à-dire que les phénols neutraliseraient l'action catalytique des traces infinitésimales d'impuretés, jouant le rôle de catalyseurs. Ce seraient des poisons des catalyseurs. L'hypothèse de l'existence de ces traces d'impuretés n'est pas une hypothèse gratuite. C'est qu'en effet tout nous porte dans l'état actuel des choses à considérer comme extrêmement probable que *les corps ne commencent à réagir les uns sur les autres que par l'intermédiaire de trace d'impuretés*. Si les corps étaient mathématiquement purs ils n'agiraient plus les uns sur les autres ou seulement dans des conditions de plus en plus difficiles à réaliser. Cette généralisation repose sur des faits innombrables.

Par exemple, le chlorhydrate d'ammoniaque quand il est bien sec ne se volatilise plus, c'est-à-dire ne se décompose plus en ses constituants qui régénéraient ensuite le sel dans les parties froides; sa zone de stabilité se trouve ainsi étendue.

Autre exemple : J'avais autrefois préparé un petit tube scellé contenant du chlorure d'argent. Quand le tube était exposé à la lumière le chlorure d'argent noircissait ; puis, quand on le remettait dans l'obscurité, la réaction inverse se produisait ; le chlore rentrait en réaction et le chlorure d'argent devenait blanc. Ayant égaré ce tube, j'ai voulu en préparer un second et j'ai fait pour cela du chlorure d'argent préparé par moi-même avec tous les soins possibles. Ce nouveau chlorure pur placé dans un tube scellé éprouvait bien la décomposition sous l'influence de la lumière, mais la réaction inverse ne se produisait plus.

Le fer est un élément rempli d'impuretés, il est probable que si nous avions des méthodes analytiques suffisamment sensibles, nous pourrions y reconnaître la présence de la plupart des autres éléments. On a préparé une fois un fer très pur par distillation, prolongée pendant des mois, dans le vide de Crookes; le métal ainsi obtenu, maintenu pendant des années dans un laboratoire où

cependant circulent des vapeurs acides, ne s'oxyde plus à l'air.

Est-il besoin de rappeler des faits qui sont plus connus : que le mélange oxygène et hydrogène ne détone plus sous l'influence des étincelles quand il est rigoureusement sec ; que, de même, le sodium, le phosphore bien purs et secs peuvent être distillés dans l'oxygène sec sans s'enflammer, etc., etc.

Par conséquent, toutes les substances que nous manipulons, doivent contenir des traces extrêmement petites d'impuretés par l'intermédiaire desquelles s'amorcent les réactions.

De quelle nature peuvent être les impuretés existant dans ces corps organiques ? Nous n'avons pas beaucoup de faits pour nous permettre de faire des hypothèses. Tous ces corps sont préparés dans des vases en verre. Le verre céderait-il des traces de substance qui constitueraient ces impuretés utiles ? Mais, alors si nous opérions la préparation de ces corps dans des vases métalliques de nature variée, plomb, étain, platine, on devrait constater tout au moins des variations dans les vitesses d'oxydation, Mais, je le répète, c'est là une hypothèse purement gratuite. »

SÉANCE DU VENDREDI 10 FÉVRIER 1922

Présidence de M. BLAISE, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidants :

M. Georges SANDULESCO, 4, rue Quatrefages, Paris, 5e ;
M. André GIRARD, 6, rue Berthollet, Paris, 5e ;
Mlle GRANDIDIER, 9, square Thiers, à Saint-Denis ;
M. CORNILLOT, 39, rue Gazan, Paris, 14e ;
M. LE PELLETIER DE ROSANBO, 22, rue Oudinot, Paris, 7e ;
M. Joseph-Antoine BRICHIGNAC, diplômé de l'Institut de chimie industrielle de Lyon, 4, rue Léon-Cogniet, Paris, 17e ;

Sont nommés membres non résidants :

M. Auguste FOISON, 9, avenue Berthelot, Lyon ;
M. Maurice PFEIFFER, 31, cours de la Liberté, Lyon ;
M. BOUVIER, 25, cours Gambetta, Lyon ;
M. CHAPUIS, 4, rue Framassac, Lyon ;
M. DANAY, à Écully (Rhône) ;

M. GRAVILLON, 5, rue Pierre-Corneille, Lyon;
M. JANTET, 6, place des Célestins, Lyon;
M. Paul FIVOT, 9, rue Adélaïde-Perrin, Lyon;
M. Joseph ROCHER, 13, rue de Marseille, Lyon;
M. REISDORFF, rue Joseph-Forest, Saint-Fons;
M. SARVONAT, chemin de Tassin, La Demi-Lune (Rhône);
Mlle Jeanne FÉLIX, 4, montée des Roches, Lyon-Vaise;
Mlle SURAN, 28, rue du Plat, Lyon,
chimistes à la Société chimique des Usines du Rhône;
M. Henri ROSSET, chef de Travaux à la Faculté des Sciences de Nancy, 1, rue de Grandville, à Nancy;
M. K. KOANG, Institut de chimie, 67, rue Pasteur, à Lyon.

Sont proposés pour être membres résidants :

M. Georges THESMAR, ingénieur-chimiste, directeur général de la Société anonyme de matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis, 6, avenue du Colonel-Bonnet, à Paris, 16e;
M. CHOFFEL, ingénieur-chimiste, directeur des usines Poirrier et Dalsace, 39, rue des Poissonniers, à Saint-Denis;
M. LAHURE, ingénieur-chimiste, 25 *bis*, rue Kléber, à Levallois-Perret;
M. SARROS, ingénieur-chimiste, 10, avenue des Hirondelles, à Eaubonne (S.-et-O.).
M. Robert LANTZ, ingénieur-chimiste, 226, rue La Fayette, à Paris,

présentés par MM. BLAISE et FOURNEAU.

M. Jean FLEURY-BERNHEIM, chef de fabrication à la Société anonyme de matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis, 127, rue du Faubourg-Poissonnière, Paris, 9e, présenté par MM. SANFOURCHE et MARQUIS.
M. Jacques LEFRANC, préparateur au Conservatoire des Arts et Métiers, 18, rue Nélaton, à Paris, présenté par MM. BOUDOUARD et FLEURENT;
M. Paul FIRMIN, ingénieur-chimiste I. C. P., Laboratoire de chimie minérale du Collège de France;
M. Jean VALENTIN, étudiant de doctorat au Laboratoire de chimie minérale du Collège de France;

présentés par MM. C. MATIGNON et J. CHAUDRON.

M. le Dr ACHALME, 1, rue Andrieu, à Paris, présenté par MM. Ch. MOUREU et R. MARQUIS;

M. Henri Weiss, ingénieur E. S. E., préparateur à la Sorbonne, 4, rue José-Maria-de-Heredia, Paris, 7e, présenté par MM. Ch. Moureu et Le Chatelier.

Sont proposés pour être membres non résidants :

M. Georges Brus, préparateur à la Faculté des Sciences, 11, rue Saint-Rémésy, à Toulouse, présenté par MM. Sabatier et Giran;

MM Dutriévoz, Feinberg et Bocquet, ingénieurs-chimistes aux Établissements Poulenc frères, usine de Loriol (Drôme);

M. Bourgade, ingénieur-chimiste aux Établissements Poulenc frères, usine du Pouzin (Ardèche),

présentés par MM. C. Poulenc et Valeur.

MM. Roger Maçon et Guy Brunet-Debaines, étudiants en chimie appliquée à la Faculté des Sciences de Besançon, présentés par M. et Mme Martinet.

Mlle Alice Balthazard, ingénieur-chimiste aux usines Lambiotte à Prémery (Nièvre). présentée par MM. Martinet et Lichtenberger.

M. Sung Wousbng, Laboratoire de recherches de l'Institut de chimie de Lyon, présenté par MM. Grignard et Locquin.

M. Remy, préparateur à la Faculté des Sciences de Strasbourg, présenté par MM. Hackspill et P. Th. Muller.

M. le Président annonce à la Société la promotion, dans l'Ordre de la Légion d'Honneur, de notre collègue M. Sabatier, au grade de commandeur et la nomination de notre collègue M. Kohn-Abrest au grade de chevalier.

M. le Président donne lecture d'une lettre de M. Lemoine, président de l'Académie des Sciences, accompagnant l'envoi d'un exemplaire du discours prononcé par lui à la séance solennelle de l'Académie.

Dans cette lettre, M. Lemoine donne un résumé des ressources mises à la disposition des jeunes savants pour faciliter les recherches originales.

Un exposé complet de ces ressources paraîtra prochainement dans le *Bulletin*.

L'*Association des ingénieurs sortis de l'Ecole de Liége* nous informe qu'elle organise, du 11 au 15 juin prochain, un Congrès scientifique international comprenant 7 sections : Mines, Métal-

lurgie, Mécanique, Électricité, Industries chimiques, Génie civil, Géologie.

Des mémoires seront présentés et discutés en cours des séances du Congrès ; ceux-ci seront publiés par la *Revue universelle des Mines*.

Les questions que le Comité du Congrès estime désirable de voir traiter au cours de la session sont, pour la section des industries chimiques, les suivantes :

1° L'avenir de l'industrie chimique en Belgique ;

2° Laboratoires : *a*) Création d'un laboratoire national de recherches ; *b*) Standardisation et mise au point des méthodes industrielles d'analyses ; *c*) Organisation des laboratoires industriels ;

3° Les argiles plastiques et réfractaires ;

4° Le développement des industries électrochimiques en Belgique ;

5° La décomposition par la chaleur des produits lourds de pétrole ;

6° Le dosage des constituants qui entrent, pour de minimes proportions, dans les minerais et produits finis ;

7° Fabrication de l'alcool synthétique au moyen des gaz de fours à coke ;

8° La liquéfaction des charbons ;

9° Progrès dans la connaissance des constituants des charbons ;

10° La synthèse de l'ammoniaque ;

11° Les catalyseurs ;

12° La production industrielle des gaz rares.

Des renseignements complémentaires peuvent être obtenus en s'adressant à M. O. Lapersonne, secrétaire général de l'A. I. Lg, 16, quai des États-Unis, à Liége.

M. Fourneau offre à la Société chimique un exemplaire de l'ouvrage posthume d'Émil Fischer : *Aus meinem Leben*.

Tables annuelles de constantes et données numériques de chimie, de physique et de technologie.

M. Marie, au nom du Comité International des Tables, présente la première partie du volume IV publié par le Comité. Ce volume qui contient la documentation numérique des années 1913 à 1916 inclus, continue les volumes publiés antérieurement à la guerre. M. Marie rappelle que la publication a pu être reprise grâce à l'appui

apporté par les industries chimique, électrique et métallurgique en 1917-1918 au fonds créé sous le nom de « Fonds français pour la publication des Tables de Constantes » (1).

L'autorité scientifique du Comité n'a cessé de croître depuis cette époque, et les décisions prises par l'Union de la Chimie pure et appliquée à Bruxelles en 1921 montrent combien cette documentation est appréciée et l'intérêt que les milieux scientifiques et techniques attachent à sa constitution.

Le nombre élevé des souscripteurs (650 environ) est d'ailleurs une preuve expérimentale de l'importance prise par cette publication. Dans ce chiffre, 160 environ appartiennent à notre pays et un grand nombre (ainsi qu'à l'étranger d'ailleurs), ont, au titre de membre de la Société chimique de France, pu souscrire aux volumes dans des conditions particulièrement avantageuses. Dans quelques mois la deuxième partie du volume paraîtra et dès maintenant le Comité commence le volume V (années 1917 à 1920 inclus).

M. Marie signale les importantes améliorations apportées aux Tables particulièrement pour certains chapitres (points de fusion, spectroscopie).

Le Comité continuera en 1923 la publication par le volume VI (années 1921-1922) et dès maintenant il se préoccupe de préparer pour la 1re série (vol. I à V) les tables de matières qui lui sont demandées depuis longtemps par de nombreux lecteurs.

Grâce aux importantes décisions prises à Bruxelles, le Comité espère dès 1923 donner à son organisation une stabilité indispensable par une coopération financière effective des divers pays ; coopération basée sur l'appui que les Tables de Constantes ont reçu du Gouvernement français par l'intermédiaire de la Confédération des Sociétés scientifiques françaises.

Sur la transformation de l'ammoniac en urée.

MM. Matignon et Fréjacques ont fait l'étude cinétique de la réaction de transformation du carbamate en urée :

$$CO^2 2NH^3 = H^2O + CO(NH^2)^2$$

A une même température, la marche de la transformation présente au début une anomalie, la vitesse de réaction est accélérée au lieu d'être retardée comme l'exigerait le rôle des masses

(1) S'adresser pour tout ce qui concerne les Tables de Constantes à M. C. Marie, 9, rue de Bagneux, Paris (6e).

actives. Les auteurs ont trouvé l'explication de cette anomalie, dans la présence de l'eau formée pendant la réaction qui joue au début un rôle catalyseur progressivement croissant en raison de son apparition progressive.

La température active rapidement la réaction, par exemple, après 4 heures, les proportions transformées sont de 1 0/0 à 130°, 6 0/0 à 135° et 41 0/0 à 145°. De plus le rendement à l'équilibre augmente avec la température et ne passe pas par un maximum à 135° comme on l'avait annoncé.

Les catalyseurs hydratants comme la thorine, l'alumine, la silice, le kaolin augmentent notablement la vitesse surtout aux températures les plus basses ; mais cette action devient pratiquement négligeable vers 150°. A 130°, la proportion d'urée formée est de 4.2 0/0 sans catalyseur, et de 13.5, 14.2 et 15.3 0/0 avec l'alumine, la silice, le kaolin.

Des essais pour trouver un agent capable de s'emparer de l'eau en vue de supprimer l'équilibre et de réaliser une transformation complète sont restés sans résultats, les corps utilisés, sulfate de magnésie et chlorure de calcium anhydres produisent en effet une double décomposition avec le carbonate d'ammoniaque et orientent la réaction dans une autre direction.

Pour définir dans ces études l'état du système, on a dosé simultanément l'azote total et l'azote ammoniacal, ou bien déterminé directement le poids d'urée par une simple évaporation au bain-marie qui fournit d'excellents résultats quantitatifs, ou bien en cuve précipité l'urée sous forme de xanthylurée.

L'urée ainsi préparée est très pure, elle fond à 133°.

A partir des données précédentes, il a été permis d'établir logiquement et sûrement une méthode de fabrication de l'urée à partir de l'ammoniaque, problème qui prend un grand intérêt, puisqu'il transforme l'ammoniaque en un engrais azoté beaucoup plus concentré.

Contribution à l'étude des propriétés des éthers-sels αα-disubstitués.

Les cétones αα-disubstituées donnent avec les magnésiens propyliques des alcools secondaires et du propylène au lieu d'alcools tertiaires, produits normaux de la réaction. Il y avait lieu de penser que les éthers-sels de même constitution conduisaient à des résultats analogues. L'expérience le vérifie :

M. Leroide a préparé à partir de l'éther pivalique et des magné-

siens éthyliques, *n*-propylique et *n*-butylique les alcools secondaires suivants :

Ethylpseudobutylcarbinol Eb. = 140-148° impur; phényluréthane F. 83°.

Propylpseudobutylcarbinol Eb. = 153-156° sous 755 mm. ; phényluréthane F. 68-69°.

Pseudobutylbutylcarbinol Eb. = 76-79° sous 16 mm. ; phényluréthane F. 65°.

L'éther dipropylméthylacétique, traité par le bromure de propylmagnésium, conduit très péniblement à un alcool secondaire, le propyl-4-méthyl-4-octanol-5. Eb. = 110-113° sous 18 mm., phényluréthane F. 96°.

Le campholate d'éthyle, type des éthers αα-bisubstitués, conduit plus péniblement encore au tétraméthyl-1.2.2.3-cyclopentyl-3-propylcarbinol fondant à 58° et bouillant à 126-129° sous 15 mm.

Les éthers d'acides bibasiques αα--disubstitués se comportent de façons différentes.

L'αα-diméthylmalonate d'éthyle donne avec le chlorure de propylmagnésium un glycol bi-secondaire, le diméthyl-5.5-nonanediol-4.6 fondant à 73° et bouillant à 150-152° sous 18 mm. et surtout des produits de coupure : isobutyrate d'éthyle, dipropylcétone, propylisopropylcétone, dipropylcarbinol et tripropylcarbinol. L'existence de ce dernier corps rend légitime l'hypothèse qu'il y a dans cette réaction coupure avec addition de magnésien.

L'αα-diméthylsuccinate d'éthyle donne l'éther oxyde d'un glycol secondaire tertiaire, cet éther oxyde bout à 114-118° sous 15 mm.

L'αα-diméthylglutarate d'éthyle et le camphorate neutre d'éthyle conduisent seulement aux lactones que la théorie fait prévoir.

Enfin, l'auteur montre que le remplacement d'un radical méthyle par une fonction éther oxyde ou par une fonction alcool tertiaire, maintient à la réaction son caractère ordinaire, il y a formation d'alcool tertiaire.

Sur l'hydrogénation des cétimines et des cétisocétimines.

Par hydrogénation catalytique effectuée en milieu liquide (alcool absolu), en présence de nickel réduit, M. G. Mignonac a réalisé à basse température (15-20°) la fixation de l'hydrogène sur les cétimines $\frac{R}{R'}>C=NH$ et préparé par cette voie les amines correspondantes. La diphénylcétimine a conduit à la benzhydrylamine, l'éthylphénylcétimine à l'α-phénylpropylamne; la propylphényl-

cétimine à l'α-phénylbutylamine, enfin la phénylnaphtylcétimine à l'α-naphtylbenzylamine.

Les cétisocétimines, bases résultant de la condensation des cétimines avec élimination de gaz ammoniac :

$$2\ \begin{array}{c} R\text{-}C\text{-}CH^2R' \\ \| \\ NH \end{array} = NH^3 + \begin{array}{c} R\text{-}C\text{-}CH^2\text{-}R' \\ \| \\ N \\ \| \\ R\text{-}C\text{=}CH\text{-}R' \end{array}$$

traitées dans les mêmes conditions, conduisent aux amines secondaires $\left(\begin{array}{c} R\text{-}CH\text{-}CH^2R' \\ >NH \\ R\text{-}CH\text{-}CH^2R' \end{array}\right)$. La diphényléthyl-éthylidènecétisocétimine a fourni l'αα-diphényldipropylamine et la diphénylpropylpropylidène-cétisocétimine l'αα'-diphényldibutylamine ; bases qui sont identiques à celles préparées par Busch et Lehfhelm. Ces résultats confirment la constitution donnée par MM. Moureu et Mignonac aux cétisocétimines.

Sur la déshydrogénation des amines.

M. Mignonac montre que la déshydrogénation des amines sur le nickel, à la température de 190-230°, a lieu en passant par l'intermédiaire de l'imiue ($RCH=NH$ ou $\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}>C=NH$) et qu'elle peut être représentée par l'équation :

$$RCH^2NH^2 \rightleftarrows RCH=NH + H^2 \rightleftarrows RC\equiv N + H^2$$

Dans les cas où l'on n'a pu isoler l'imine, on a mis sa formation en évidence en entraînant par un courant d'azote, sur le nickel chauffé, un mélange d'amine et d'eau. Dans ces conditions on constate la production de l'aldéhyde ou de la cétone résultant de l'hydratation de l'imine. A 210° l'isopropylamine donne de l'acétone, la butylamine de l'aldéhyde butylique ; à 190-200° la cyclohexylamine a fourni de la cyclohexanone ; à 210° la benzylamine conduit à l'aldéhyde benzoïque, la para-éthylbenzylamine à l'aldéhyde para-éthylbenzoïque, enfin l'α-phényléthylamine à l'acétophénone. La benzhydrylamine traitée à 210° d'une manière semblable, mais en l'absence d'eau, conduit à la diphénylcétimine ($(C^6H^5)^2C=NH$).

M. Mignonac pense que la formation des amines secondaires et tertiaires observée chaque fois que l'on produit une amine pri-

maire par la méthode de MM. Sabatier et Senderens, est liée à la condensation de l'imine et résulte de l'hydrogénation des produits de condensation.

Appareil à fractionnement par distillation sous pression réduite.

M. E. André présente à la Société un petit appareil à fractionnements pour distillations sous pression réduite. Son fonctionnement, très simple, repose sur l'emploi de deux trompes à eau.

La description en sera donnée dans une note qui paraîtra au *Bulletin*.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 20 JANVIER 1922.

Il est procédé au renouvellement du bureau pour l'année 1922. Sont élus :

Président : M. L. Meunier.
Vice-présidents : MM. Seyewetz et Morel.
Secrétaire : M. Dœuvre.
Trésorier : M. Roman.

Causerie de M. Seyewetz sur la fonction développatrice dans les composés organiques aromatiques.

MM. Seyewetz et Vignat font part des résultats qu'ils ont obtenus en étudiant la réduction du nitrobenzène à l'état de fine suspension par une solution à 10 0/0 de sulfite de soude anhydre maintenue à l'ébullition.

Ils ont reconnu que le nitrobenzène disparait peu à peu à mesure que la liqueur se colore en brun rouge et qu'il se dégage de l'ammoniac.

Les auteurs ont isolé do la solution avec un bon rendement une substance qu'ils ont identifiée avec le paramidophénol orthosulfonique.

Ils expliquent la formation de ce corps en supposant que la réduction du nitrobenzène donne d'abord naissance à une hydroxylamine sulfonique qui se transpose ensuite en paramidophénol sulfonique.

Le dégagement d'ammoniac peut s'expliquer par la décomposition de la phénylhydroxylamine par la soude libérée dans la réaction.

Société chimique de France. — Section de Marseille.

SÉANCE DU 11 JANVIER 1922

Présidence de M. RIVALS, *président*.

Le procès-verbal de la précédente séance est lu et adopté.

La section décide de maintenir le Bureau sortant une année encore.

La parole est donnée à M. RAYMOND pour une communication sur *La constitution de l'huile de colza*.

La distillation fractionnée dans le vide des acides gras de l'huile de colza, entreprise pour déterminer de façon certaine, la nature des principaux acides de cette huile, a permis d'en isoler :

1° Des acides solides : palmitique, stéarique et érucique;

2° Des acides liquides, dont la transformation en bromures, combinée à la cristallisation des sels de Ba d'acides gras dans le benzène, a permis d'obtenir les acides : linolénique et linoléique à bromures insolubles (dans l'éther et l'éther de pétrole), oléique (considéré longtemps comme un acide particulier appelé acide rapique) et d'établir l'existence dans cette huile d'acides linolénique et linoléique à bromures insolubles.

Société chimique de France. — Section de Toulouse.

SÉANCE DU 14 JANVIER 1922.

Présidence de M. GIRAN, *président*.

Il est procédé au renouvellement du bureau pour l'année. Sont élus : Président, M. ALOY; Vice-présidents, MM. BRUSTIER et

J. F. DURAND ; Secrétaire général, M. GAUDION; Trésorier, M. BAILLAUD.

La parole est ensuite donnée aux auteurs de communications :

M. Joseph CAMPARDOU rend compte des recherches qu'il a entreprises sur le *Tétraphosphate*.

En se basant sur les travaux déjà effectués : en France par Miège, Bruno et Ronnet, Rousseaux et, en Italie, par Vinassa, Aïta, Menozzi, etc., l'auteur a étudié le produit, au point de vue de sa solubilité dans divers réactifs minéraux, par la méthode Schlœsing fils.

Il décrit un agitateur mécanique de construction très simple, qui lui a permis de réaliser ses expériences.

Adoptant, pour le dosage de l'acide phosphorique, la méthode de Clarens, il a pu atteindre une très grande précision, même pour des quantités de P^2O^5, extrêmement faible (moins de 1 mgr.).

La solubilité comparée du *Tétraphosphate* et de quelques phosphates naturels, dans l'eau chargée de CO^2, selon la technique indiquée, autrefois, par Th. Schlœsing, lui a fourni des résultats qu'il résume par des courbes.

Si V est le nombre de cc. de solution saturée de CO^2, contenus dans les 1250 cc. d'eau employés comme dissolvant dans chaque expérience, effectuée sur 1 gr. du phosphate, la solubilité S, exprimée en mmgr. de P^2O^5, par litre du liquide filtré, est représentée par une fonction linéaire de la forme :

$$S = a + bV$$

On constate que le *Tétraphosphate* possède une solubilité plus grande que celle des autres phosphates (1), mais, cependant, inférieure à celle du phosphate naturel qui a servi à sa préparation.

L'auteur se propose d'appliquer la même méthode à d'autres dissolvants et d'étendre ces résultats, qui font l'objet d'une thèse en préparation.

MM. P. SABATIER et J. F. DURAND ont fait réagir sur l'acétone le carbure de calcium finement pulvérisé. La réaction, qui commence dès la température ordinaire, est complétée en chauffant le mélange à l'ébullition, au réfrigérant ascendant. Le liquide, séparé du résidu d'hydroxyde de calcium, est ensuite soumis à la distillation fractionnée.

(1) Non compris le phosphate tricalcique pur.

Il passe d'abord l'acétone en excès, puis de l'*oxyde de mésityle*, et enfin, au-dessus de 200°, des corps de masse moléculaire élevée, qui constituent la majeure partie du produit de la réaction.

Ces recherches seront continuées et étendues à des corps homologues.

MM. P. Sabatier et J. F. Durand ont continué leurs recherches sur la réaction du carbure de calcium avec des sels métalliques dissous dans le méthanol, et obtenu ainsi de nouveaux carbures métalliques *du type acétylène*.

Ils ont étendu ces expériences au carbure d'aluminium, en vue de préparer des carbures métalliques *du type méthane*. Les résultats, dans ce dernier cas, n'ont pas été nets jusqu'à présent : la grande chaleur de formation du carbure C^3Al^4 le rend moins apte à réagir que C^2Ca. Ces essais sont poursuivis, avec l'aide des données thermochimiques.

M. J. F. Durand a fait réagir l'acide sulfurique sur une solution de nitrate cuivrique dans l'acide nitrique fumant. On obtient ainsi un précipité blanc de *sulfate cuivrique anhydre*, qu'on isole par décantation et essorage rapide. Cette méthode est appliquable à d'autres métaux.

On peut se demander si ces sulfates, préparés *à froid*, sont identiques, au point de vue polymérisation, avec ceux que l'on obtient en chauffant les sulfates hydratés. La question sera abordée en comparant les chaleurs d'hydratation des sulfates anhydres formés par les deux procédés.

M. J. F. Durand a tenté de préparer le *carbonate cuivrique normal* $CuCO^3$. Partant de ce fait, que les réactions en milieu aqueux ont constamment fourni des carbonates cuivriques *basiques et hydratés*, l'auteur a opéré par double décomposition *en milieu anhydre*.

Pour cela, il a fait réagir le chlorure cuivrique anhydre, dissous dans l'éthanol absolu, sur du carbonate neutre anhydre de sodium, finement pulvérisé ; ou, dans une autre expérience, sur du *carbonate de cœsium*, le seul carbonate, comme on sait, qui soit soluble dans les alcools.

La composition des précipités obtenus, dans les deux cas, ne cadre pas bien avec la formule $CuCO^3$.

L'auteur va reprendre ces réactions, en opérant dans le méthanol, plus facile à conserver anhydre, et en utilisant les quantités plus grandes de carbonate de cœsium dont il dispose en ce

moment. Il espère ainsi obtenir, à l'état de pureté, le composé cherché, si toutefois celui-ci est susceptible d'existence.

M. Marcel Abribat signale des modifications nouvelles qu'il a apportées au pont de Kohlrausch pour la mesure des résistances liquides.

L'auteur remplace, comme instrument de zéro, le récepteur téléphonique par un galvanomètre. Dans ce but, il emploie, à la place du microphone, le primaire d'un transformateur dont le secondaire est relié à une valve thermo-ionique à 2 électrodes et à un galvanomètre. La valve redresse le courant alternatif et le galvanomètre, grâce à son inertie et à la fréquence assez élevée du courant, indique alors les valeurs maxima, toujours positives, des oscillations.

Les mesures s'effectuent comme pour le pont de Wheatstone en courant continu, avec la différence que le galvanomètre dévie toujours dans le même sens.

L'auteur a encore modifié ce dispositif en amplifiant les oscillations par un ou deux kénotrons à 3 électrodes avant de les redresser.

On peut ainsi, pour alimenter l'appareil, employer une source de courant 20 fois ou 400 fois moins intense pour une même déviation du galvanomètre.

Les erreurs dues à la polarisation sont alors considérablement diminuées.

De plus, le galvanomètre est un instrument de zéro beaucoup plus précis que le récepteur téléphonique dont le minimum de son est toujours très difficile à percevoir et à déterminer avec précision.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 14. — Modifications à la méthode de Kohlrausch pour les mesures de conductibilité des électrolytes; par M. Marcel ABRIBAT.

(6.2.1922).

La méthode de Kohlrausch, d'une application très facile, est aujourd'hui presque exclusivement employée pour les mesures de

conductibilité des électrolytes. Cependant, dans certains cas, elle ne peut être utilisée sans difficulté, notamment quand il s'agit de solutions non aqueuses très peu conductrices. L'appareil bien connu de Kohlrausch est un pont de Wheatstone dans lequel on emploie des courants alternatifs afin d'éviter les erreurs dues à la polarisation. L'instrument de zéro est constitué par un récepteur téléphonique.

L'emploi de ce récepteur téléphonique est une des principales causes qui diminuent la précision et la sensibilité de la méthode.

En effet, le téléphone ne donne jamais un silence complet mais seulement un minimum de son, minimum qui est souvent très difficile à repérer avec exactitude. Il faut, pour effectuer des mesures de cette manière, se trouver dans un endroit aussi silencieux que possible, ce qui n'est pas toujours le cas, par exemple dans un laboratoire industriel. De plus, il est indispensable de posséder une ouïe assez exercée pour percevoir des différences d'intensité de sons très faibles et il est rare que deux opérateurs trouvent chacun des valours exactement concordantes pour une même mesure.

J'ai cherché à supprimer ces inconvénients en remplaçant le téléphone par un instrument de zéro plus précis : soit un galvanomètre.

Un galvanomètre ordinaire (1) branché directement à la place du téléphone n'indique aucun courant. En effet, sa période propre d'oscillation est très grande par rapport à la période du courant alternatif utilisé (2). Le galvanomètre indique donc la valeur moyenne du courant, valeur qui est nulle. Il est bien évident que cette valeur doit être nulle pour que la méthode du pont soit applicable, c'est-à-dire pour que les effets de la polarisation soient annulés.

Il faut donc mettre en œuvre un autre dispositif pour pouvoir se servir d'un galvanomètre. A cet effet, j'ai employé à la place du récepteur téléphonique, un système redresseur de oourant alternatif mis en série avec un galvanomètre. Le redresseur que j'ai utilisé est constitué par une valve thermo-ionique à deux électrodes établie avec une lampe à trois électrodes du modèle courant de la télégraphie sans fil militaire, dans laquelle j'ai court-circuité

(1) Celui que j'ai employé est un galvanomètre à cadre mobile Despretz-d'Arsonval.

(2) Courant fourni par une bobine de Rhumkorff ou mieux par un petit commutateur rotatif sinusoïdal. Fréquence habituellement employée : de 400 à 1000 périodes à la seconde.

la borne-grille avec une des bornes du filament. La lampe ne fonctionne donc que par le filament et la plaque.

Le montage est représentée par la figure 1 :

S est la source de courant alternatif;

X la résistance liquide à mesurer;

R une résistance étalonnée;

C un curseur sur le fil-mesure.

Les extrémités A et B du fil-mesure sont reliées au primaire d'un transformateur T dont le secondairé communique d'une part

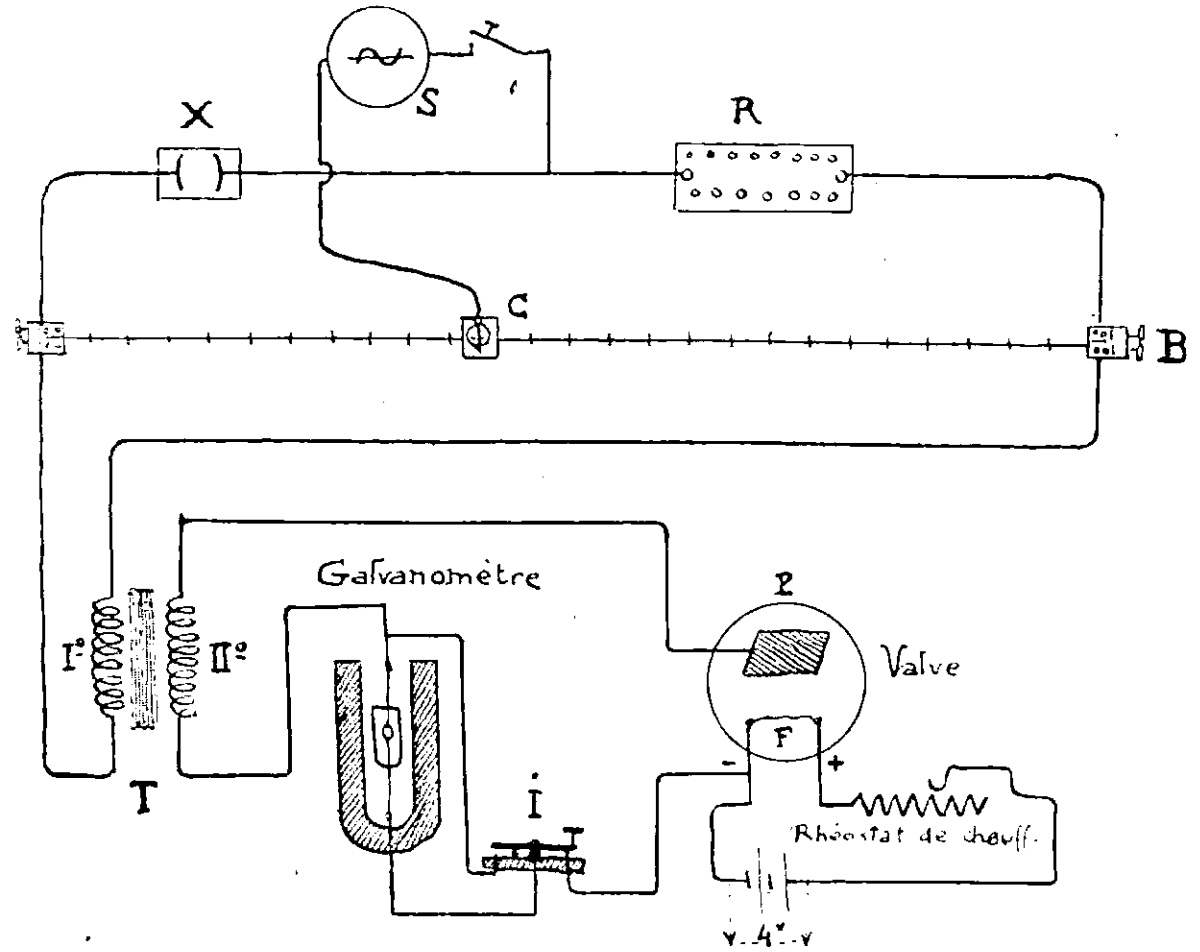
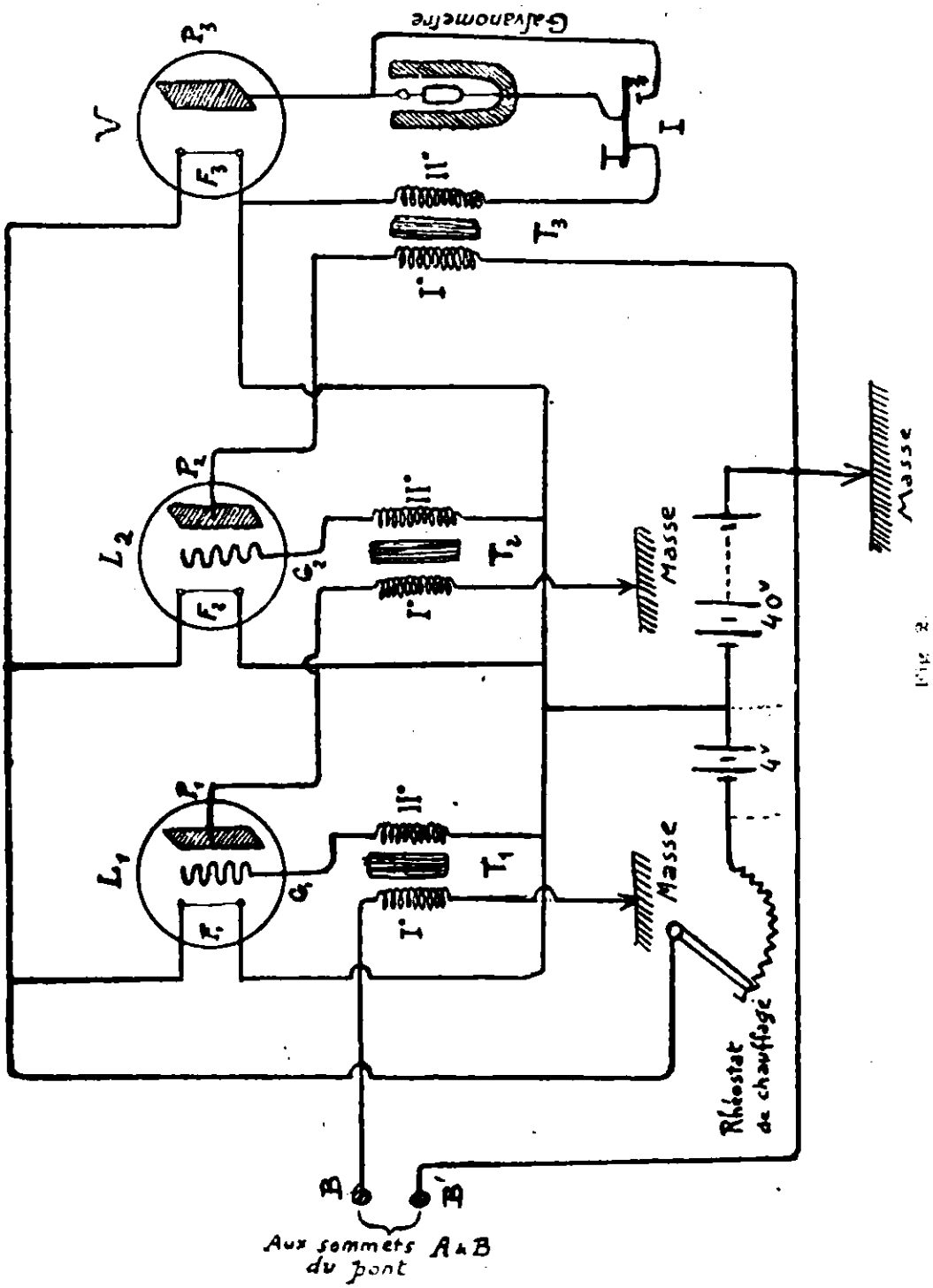


Fig. 1.

avec la plaque P de la valve, d'autre part avec une borne du galvanomètre, l'autre borne étant reliée au filament F. Ce filament est chauffé sous 4 volts.

Le circuit du secondaire de T est fermé par les électrons négatifs émis par le filament chauffé à blanc dans le vide de la lampe. Ces électrons négatifs n'iront frapper la plaque, et par conséquent fermer le circuit, que si la plaque est chargée positivement. Sinon, ils seront repoussés et le circuit filament-galvanomètre-secondaire-plaque ne sera pas fermé.

La lampe fonctionne donc comme une valve qui ne laisse passer que les demi-alternances *positives* du courant alternatif. Dans ce



cas, le galvanomètre dévie et indique les valeurs moyennes toujours positives du courant.

La mesure s'effectue alors comme avec un pont de Wheatstone ordinaire, avec la différence que le galvanomètre dévie toujours

dans le même sens. Plus on se rapproche de l'équilibre, moins le spot lumineux s'éloigne du zéro de l'échelle. L'équilibre du pont est atteint quand le spot reste immobile.

Le courant filament-plaque étant fonction du chauffage du filament, il est commode de commencer la mesure avec un chauffage faible de manière à ne pas envoyer dans le galvanomètre des courants trop intenses. On précise ensuite définitivement avec le chauffage maximum la position exacte du curseur C correspondant à l'équilibre du pont.

Le dispositif décrit ci-dessus est aussi sensible que le téléphone et est plus précis en ce qu'il ne peut comporter aucune incertitude vis-à-vis de la position du curseur correspondant à l'équilibre.

Pour augmenter encore la précision de la méthode, j'ai eu l'idée d'amplifier les oscillations entre les points A et B avant de les redresser dans la valve à deux électrodes.

Dans ce but, je me suis servi d'un amplificateur à basse fréquence du modèle employé en T. S. F. et en T. P.S. Les lampes à 3 électrodes L_1 et L_2 (fig. 2) et la valve V sont chauffées avec la même batterie sous 4 volts. Une tension de 40 volts est maintenue entre les filaments et les plaques des deux lampes amplificatrices L_1 L_2. Le galvanomètre n'est pas influencé par le courant continu filameut-plaque de ces lampes car leur circuit est relié magnétiquement par le transformateur T_3 avec le circuit du galvanomètre. Le galvanomètre ne peut donc dévier que si le circuit primaire de T_3 devient oscillant.

Suivant qu'on l'emploie avec une ou deux lampes à trois électrodes, cet appareil permet d'alimenter le pont avec des courants respectivement 20 fois ou 400 fois moins intenses pour avoir la même déviation du galvanomètre obtenue avec le montage de la figure 1. De ce fait, les erreurs dues à la polarisation peuvent être considérablement diminuées car elles sont fonction de l'intensité du courant dans l'électrolyte. De plus, les mesures sur des corps extrêmement peu conducteurs, tels que les composés organiques et les corps purs, peuvent être effectuées avec beaucoup plus de précision qu'avec la méthode ordinaire.

Quand on emploie l'amplificateur à deux étages (2 lampes) il est bon de s'assurer, avant toute mesure, les bornes B et B' n'étant pas reliées en A et B, que le système n'est pas directement influencé par la source de courant. S'il en est ainsi, on met le générateur à la terre et on l'éloigne le plus possible du pont.

(Laboratoire d'électrochimie de la Faculté des Sciences de Toulouse.)

N° 15. — Action de la lumière sur les sels uraniques; par MM. J. ALOY et E. RODIER.

(27.1.1922.)

Dans une note précédente (1) nous avons montré que des solutions uraniques aqueuses exposées à l'action de la lumière solaire en présence d'un corps oxydable (accepteur d'oxygène) donnent naissance, dans des conditions de neutralité toutes particulières, à des précipités violets.

Nous avons établi en outre que la constitution de ces précipités peut être rattachée à celle d'un hydrate de l'oxyde vert : $U^3O^8.2H^2O$.

Si on opère avec les mêmes solutions dans des conditions d'acidité variables, il ne se produit plus de précipités violets, mais on observe des changements de coloration qui vont du jaune, au vert, au vert olive, au brun et même au noir, avec ou sans formation de précipités.

Les nombreux chimistes qui ont étudié avant nous les curieuses propriétés des solutions uraniques insolées ont signalé ces apparences, mais aucune étude systématique du phénomène n'a encore été faite. Nous nous sommes proposé de combler cette lacune.

Conditions de l'expérience. — Nous avons opéré sur des dissolutions aqueuses (parfois alcooliques) de sels d'uranyle de 1 à 5 0/0. Ces solutions, additionnées d'un accepteur d'oxygène (alcool, éther, aldéhyde, glucose, etc..) *et d'une quantité variable de l'acide entrant dans la constitution du sel*, sont distribuées dans des tubes à essai ou dans des flacons plats que l'on expose à une insolation intense. Afin de déterminer l'influence propre de la chaleur solaire, des tubes témoins sont maintenus dans un bain d'eau à température constante.

Nous allons montrer que, dans ces conditions, suivant le degré d'acidité des liqueurs, il se produit des sels uraneux normaux ou des sels basiques.

I. — SELS URANEUX NORMAUX.

Désignons par UO^2R^2 un sel d'uranyle, R étant un radical acide monovalent, la transformation de ce sel en sel uraneux normal, sous l'influence de la lumière et en présence d'un accepteur d'oxygène A_0, peut être exprimée par la formule suivante :

$$UO^2R^2 + 2RH + A_0 = UR^4 + H^2O + (A_0O)$$

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1920, t. 27, p. 101.

soit, dans le cas du chlorure d'uranyle :

$$UO^2Cl^2 + 2ClH + A_0 = UCl^4 + H^2O + (A_0O)$$

L'accepteur A_0 est, par exemple, de l'alcool qui se transforme en aldéhyde ou acide.

Cette formule montre la nécessité d'une certaine quantité d'acide libre dans la liqueur puisque le sel uraneux qui prend naissance contient deux fois plus de radicaux acides que le sel d'uranyle correspondant.

La transformation du sel uranique en sel uraneux a été suivie, *qualitativement*, par l'examen du spectre d'absorption très caractéristique que donnent les solutions uraneuses, même très diluées, et *quantitativement*, par des dosages à l'aide du permanganate de potasse.

Dans le cas général, on obtient une solution verte de sel uraneux; exceptionnellement, ce sel se précipite.

Fluorure uraneux UF^4. — Une solution d'hydrate uranique dans l'acide fluorhydrique dilué, additionnée d'alcool, d'éther ou même de glucose donne en quelques instants d'exposition à la lumière un précipité vert clair constitué par du fluorure UF^4 insoluble dans l'acide fluorhydrique étendu.

Ce sel avait été obtenu déjà par l'action de l'acide fluorhydrique dilué sur l'oxyde vert.

Chlorure uraneux UCl^4. — La formation de ce corps sous l'influence de la lumière en partant d'une solution de chlorure d'uranyle additionnée d'éther a été signalée par Gehlen (1) qui n'a pas précisé les conditions de l'expérience.

Pour obtenir une solution concentrée de chlorure uraneux il est indispensable d'ajouter à la solution de chlorure d'uranyle une quantité d'acide chlorhydrique au moins égale à celle qui est exigée par la formule afin d'éviter la formation d'un sel basique.

Remarquons à ce propos que l'action combinée de la lumière solaire et d'un accepteur d'oxygène sur une solution uranique acide équivaut à celle d'un réducteur énergique tel que le zinc, mais elle est moins intense. C'est ainsi que nous n'avons pas pu obtenir le chlorure UCl^3 dont on prépare aisément une solution pourpre en traitant au bain-marie le chlorure d'uranyle par l'acide chlorhydrique et le zinc pur (2).

Bromure et iodure uraneux. — Une solution hydro-alcoolique d'oxyde uranique dans de l'acide bromhydrique prend également,

(1) Gehlen, *An. Gehl.*, 1840, t. 3, p. 569.
(2) Zimmermann, *An. Ch. Pharm.*, 1882, t. 213, p. 320.

sous l'influence des rayons solaires, une coloration verte due à la formation de bromure uraneux.

La production de l'iodure uraneux à partir de l'iodure uranique est beaucoup moins nette en raison de l'instabilité de l'acide iodhydrique.

Sulfate uraneux hydraté $(SO^4)^2U + 4H^2O$. — Ce sel a été obtenu à l'état cristallin par Ebelmen (1) en exposant aux rayons solaires, « dans un flacon fermé, la dissolution de l'oxyde vert « d'urane dans un excès d'acide sulfurique étendu d'eau un peu « alcoolisée ».

Le même composé prend naissance quand on insole une solution sulfurique d'hydrate uranique additionnée d'eau et d'alcool.

Nitrate uraneux. — Le nitrate uraneux n'a pas été isolé. Il semble exister dans les solutions vertes obtenues, soit par l'action de l'hydrate uraneux sur le nitrate d'argent [Isambert (2)], soit par l'action de l'hydrosulfite de sodium sur le nitrate uranique [Aloy (3)].

Une solution de ce sel uraneux s'obtient très facilement en exposant à la lumière une solution de nitrate d'uranyle additionnée d'acide nitrique et d'alcool. La dose de l'acide surajouté ne doit pas être supérieure à la quantité théorique. En quelques instants le liquide jaune devient vert foncé et présente un très beau spectre uraneux. Nous avons vainement essayé d'en isoler le sel à l'état solide par concentration de la liqueur : quand on la chauffe à 60° environ, elle se décompose avec formation d'un sel basique noir.

Acétate uraneux. — L'exposition à la lumière d'une solution d'acétate uranique en présence d'un accepteur d'oxygène, tel que l'éther, donne naissance à un précipité violet constitué par un hydrate uranoso-uranique (4). L'addition d'acide acétique a pour effet de dissoudre ce précipité avec formation d'un mélange d'acétate uraneux et d'acétate uranique. L'action prolongée de la lumière transforme ce dernier en sel uraneux.

II. — SELS URANEUX BASIQUES VERTS.

Lorsque la quantité d'acide libre est insuffisante le sel uraneux formé sous l'influence de la lumière est décomposé avec produc-

(1) Ebelmen, *An. Ch. Pharm.* (3), 1842, t. 5, p. 214.
(2) Isambert, *C. R.*, 1875, t. 80, p. 1087.
(3) Aloy, *Bull. Soc. Ch.* (2), 1901, t. 25, p. 344.
(4) Aloy, *Bull. Soc. chim.* (2), 1901, t. 25, p. 344.

tion d'un sel basique insoluble. C'est ainsi que Ebelmen (1) a obtenu un sulfate uraneux basique en exposant à la lumière solaire du sulfate uranique dissous dans de l'alcool faible, sans acide en excès.

Nous avons préparé par un procédé analogue un chlorure uraneux basique en exposant à la lumière une solution d'oxyde uranique dans de l'acide chlorhydrique dilué additionnée d'une assez forte quantité d'alcool. Un précipité vert clair se rassemble bientôt au fond du tube à essai.

Ce précipité a été isolé par filtration et lavé à l'eau alcoolisée. Il est constitué par de l'hydrate uraneux associé à une petite quantité de chlore. C'est donc un sel basique dont la composition semble dépendre des conditions de l'expérience. Nous n'avons pas pu obtenir un composé cristallisé défini.

III. — COLORATIONS ET PRÉCIPITÉS NOIRS.

Les colorations brun foncé, avec ou sans formation de précipités noirs qui ont été si souvent signalées par les auteurs, résultent d'une décomposition plus avancée des sels uraneux sous l'influence combinée de la lumière et de la chaleur solaires. Tous les sels uraneux normaux que nous avons obtenus donnent naissance à ce phénomène pourvu que la liqueur soit peu acide et l'action de la lumière assez prolongée.

Nous avons d'ailleurs pu reproduire les mêmes apparences en dehors de toute intervention lumineuse : il suffit de chauffer des solutions uraneuses peu acides en présence d'une quantité d'eau suffisante. Suivant le degré d'acidité de la liqueur, un précipité noir se concrète au fond du récipient ou reste à l'état de solution colloïdale passant à travers les filtres.

Les précipités noirs lavés à l'eau bouillante perdent facilement les radicaux acides qu'ils renferment et se transforment finalement en un hydrate uraneux noir analogue à celui qui a été décrit par Berzélius à partir du sulfate uraneux.

N° 16. — Sur la décomposition catalytique de l'huile de requin ; par M. Alphonse MAILHE.

(25.1.1922)

J'ai essayé d'appliquer à des huiles animales la méthode de décomposition et d'hydrogénation que j'ai décrite pour les huiles

(1) Ebelmen, *An. Ch. Pharm.* (3), 1842, t. 5, p. 217.

végétales (1). Lorsqu'on dirige ces dernières sur de l'alumine-cuivre ou un mélange de magnésie et cuivre chauffés à 600-650°, on obtient des produits volatils constitués, les uns par des gaz de haute puissance calorifique, les autres par des liquides à réaction acide. Si on les neutralise par de la soude diluée, il reste un produit qui brunit fortement par l'acide sulfurique. En l'hydrogénant sur nickel, on obtient en définitive un liquide incolore, d'odeur agréable de pétrole où l'on peut identifier facilement des hydrocarbures aromatiques, cycloforméniques et aliphatiques.

L'huile de requin, de densité $D_7 = 0,9415$, se comporte d'une manière rigoureusement semblable aux huiles végétales, de lin et de colza.

Lorsque les vapeurs sont dirigées sur un catalyseur formé d'alumine et cuivre mélangés, chauffé à 600-650°, il se forme des produits gazeux et liquides.

Les premiers débarrassés de l'acroléine sont formés en majeure partie d'hydrocarbures et d'hydrogène.

Les seconds, sont traités par la soude diluée pour enlever les acides. Il reste un liquide jaune à odeur forte que l'on soumet à l'hydrogénation sur du nickel divisé, entre 180° et 200°.

On recueille un produit incolore d'odeur agréable, qui donne avec l'acide sulfurique une légère coloration jaune paille. Il ne renferme plus que des traces de carbures éthyléniques.

Par fractionnement, on en sépare diverses portions qui ont les densités suivantes :

1° *Fraction* 70-150°.

70-90°	$D_{20} = 0,7305$	120-125°	$D_{20} = 0,7589$
90-100	0,7402	125-130	0,7601
100-105	0,7411	130-135	0,7639
105-110	0,7469	135-140	0,7673
110-115	0,7524	140-145	0,7738
115-120	0,7574	145-150	0,7773

2° *Fraction* 150-200°.

150-155°	$D_{20} = 0,7833$	175-180°	$D_{20} = 0,8027$
155-160	0,7858	180-185	0,8030
160-165	0,7898	185-190	0,8033
165-170	0,7947	190-195	0,8101
170-175	0,8009	195-200	0,8120

(1) A. Mailhe, *C. R.*, t. 173, p. 358 et 658.

Lorsqu'on examine ces densités, on constate qu'elles sont trop élevées pour correspondre à des hydrocarbures forméniques et trop faibles pour indiquer que l'on a affaire à des hydrocarbures aromatiques purs.

En réalité, chaque fraction comprise entre 70° et 150°, renferme à la fois des hydrocarbures forméniques, aromatique et cycloforméniques. L'expérience montre que ces derniers dominent.

La fraction 100-105°, traitée par le mélange sulfonitrique n'enlève que 3/10° du produit. Le résidu dirigé sur du nickel chauffé à 300°, fournit un dégagement permanent d'hydrogène et un liquide qui se laisse nitrer de nouveau. Il se forme de la *benzine* et du *toluène*. Le résidu final distillé n'a plus qu'une densité, $D_{18} = 0,7141$. Il est constitué par des hydrocarbures forméniques accompagnés encore d'une petite quantité de carbures cycloforméniques, cyclohexane et méthylcyclohexane.

De même dans la fraction 135-140°, j'ai identifié le *métaxylène*. La nitration fournit en effet son dérivé trinitré sous forme d'aiguilles fondant à 185°. Après enlèvement des produits aromatiques, le liquide restant possède encore fortement l'odeur des composés cyclohexaniques. Si on le décompose sur nickel à 300°, on reforme une nouvelle quantité de *métaxylène;* mais tout le liquide n'est pas transformé. La portion distillant entre 135° et 140°, renferme donc du métaxylène, de l'hexahydroxylène méta et des carbures forméniques.

Au-dessus de 150°, chaque fraction est constituée par des hydrocarbures dont la majeure partie est attaquable par le mélange sulfonitrique.

Si on nitre par exemple le liquide bouillant de 165° à 170°, il reste après l'action du mélange sulfonitrique une portion de densité $D_{11} = 0,7622$, légèrement supérieure à la densité du *décane normal*, qui forme vraisemblablement la partie dominante du résidu.

Ces résultats indiquent qu'il est possible, en suivant la technique que j'ai indiquée, de préparer avec l'huile de requin un pétrole mixte d'où il est facile d'isoler une essence bouillant de 70° à 150° et un pétrole lampant distillant de 150° à 270°.

Au-dessus de 270°, il reste une huile lourde qu'il faut distiller sous pression réduite pour ne pas la décomposer en partie.

Les produits acides qui se forment dans la décomposition catalytique de l'huile de requin ont été séparés par un traitement à la

soude. Les sels de soude sont détruits par l'acide chlorhydrique. Il se forme une huile qui surnage. Elle a une couleur jaune qui brunit à la longue. Son odeur est forte. Elle absorbe le brome avec énergie. Elle renferme des acides incomplets.

Je les ai transformés en acides saturés en les hydrogénant sur du nickel à une température de 230-240°. Le liquide incolore que l'on obtient par ce traitement n'absorbe plus que des traces de brome et n'a plus l'odeur âcre du produit primitif.

Par distillation fractionnée on isole assez facilement plusieurs portions :

Au-dessous de 175°	2 p.	»
175-195°	4	»
195-210	4	»
210-225	3	$D_{11} = 0,9241$
225-240	1	$D_9 = 0,9287$
240-255	2	»
250-270	1	»
> 270	1/2	»

La portion 210-225°, chauffée avec de l'alcool méthylique et un peu de SO^4H^2, a fourni un liquide bouillant à 170-178°, formé en majeure partie par l'éther méthylique de l'*acide œnanthylique*.

En outre, catalysée sur de la thorine à 400°, elle a produit un dégagement de gaz carbonique, de l'eau et un corps liquide d'où le fractionnement a permis de séparer une portion distillant à 250-260°, qui a abandonné de belles paillettes soyeuses fondant à 30° ; c'est l'*œnanthone*, $C^7H^{13}COC^7H^{13}$.

La fraction 240-245°, soumise à l'action de l'alcool méthylique en présence d'acide sulfurique, a fourni un liquide bouillant à 210-218°, renfermant l'éther méthylique de l'*acide pélargonique* qui bout à 213°.

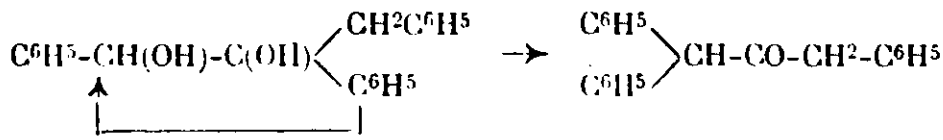
Enfin les deux dernières portions des acides ont cristallisé à froid. Les cristaux essorés et repris par l'alcool fondent à 44°. C'est le point de fusion de l'*acide laurique*.

On voit qu'à côté des hydrocarbures, la dislocation de l'huile de requin produit eu même temps des acides incomplets de richesse carbonée inférieure à celle qui constitue l'acide du glycéride formant l'huile. Il y a peut-être d'autres acides inférieurs, mais l'acide acétique n'a jamais pu être identifié par la réaction sensible de l'oxyde de cacodyle.

N° 17. — Sur la déshydratation de la benzylhydrobenzoïne (1.2.3-triphénylpropanediol). Formation de triphénylacétone (transposition semipinacolique) et de diphénylindène (cyclisation); par MM. A. ORÉKHOFF et M. TIFFENEAU.

(1.2.1922)

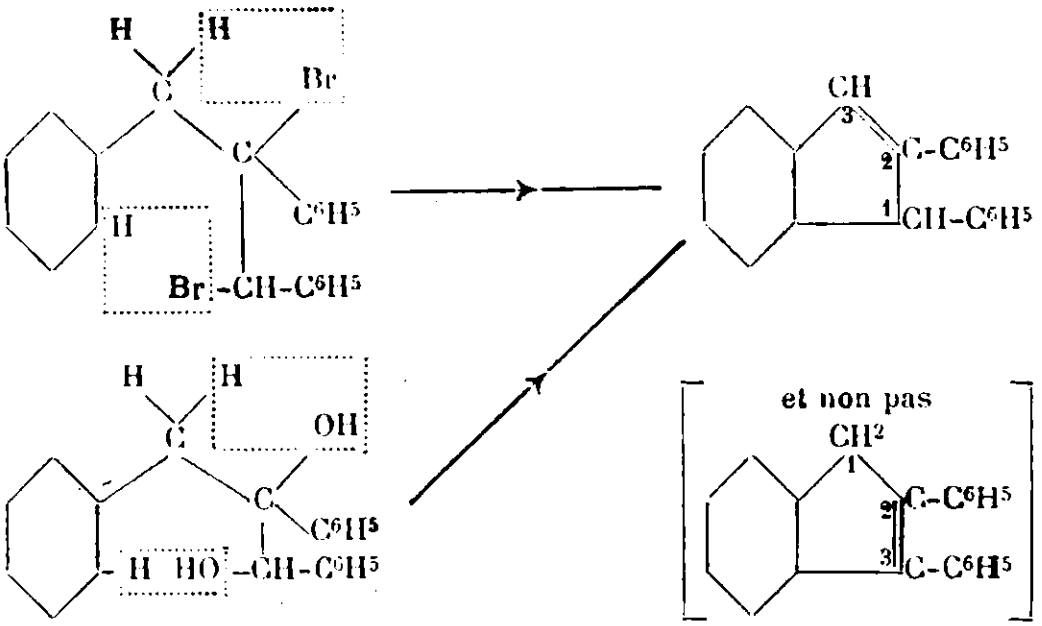
Nous avons montré antérieurement que la déshydratation des alcoylhydrobenzoïnes conduit, suivant le réactif employé, tantôt à des diphénylalcoylacétaldéhydes (transposition hydrobenzoïnique), tantôt à des diphénylacétones substituées (transposition semipinacolique), tantôt enfin à des alcoyldésoxybenzoïnes (sans transposition). En ce qui concerne le triphénylpropanediol (benzylhydrobenzoïne), l'un de nous a montré (1) que ce glycol suit la règle générale et se transforme par l'acide sulfurique concentré en triphénylacétone avec migration d'un phényle :



Il restait à examiner l'action sur ce glycol d'autres agents déshydratant. Les recherches de Mlle Lévy (2) ont montré que la méthyl- et l'éthylhydrobenzoïne, traitées par l'anhydride phosphorique, donnent des oxydes diéthyléniques qui peuvent être envisagés comme les produits intermédiaires de la transposition de ces glycols. Il était intéressant d'étudier l'action du même agent sur la benzylhydrobenzoïne. Or, l'expérience nous a permis dans ce cas de constater que, contrairement à ce qui se passe avec les deux alcoylhydrobenzoïnes mentionnées ci-dessus, on n'observe pas la formation d'oxyde diéthylénique. De plus, la déshydratation s'oriente dans deux sens essentiellement différents : une partie du glycol est transformée en triphénylacétone comme dans le cas de la déshydratation par SO^4H^2, rappelé plus haut, mais l'autre partie subit une déshydratation complète avec formation d'un carbure que nous avons pu identifier avec le 1.2-diphénylindène, déjà obtenu par l'un de nous (3) en chauffant le dibromure de 1.2.3-triphénylpropène avec de l'acide acétique.

(1) Orékhoff, *Bull. Soc. chim.* (4), 1919, t. **25**, p. 108.
(2) Mlle Lévy, *Bull. Soc. chim.* (4), 1921, t. **29**, p. 865.
(3) Orékhoff, *D. ch. G.*, 1914, t. **47**, p. 89; *Bull. Soc. chim.* (4), 1919, t. **25**, p. 598.

Les formules ci-dessous montrent nettement l'analogie des deux réactions :



On remarquera que, dans les deux cas, il se forme exclusivement l'isomère-1.2 instable (P. F. 177-178°), mais jamais l'isomère-2.3 (P. F. 107-108°) ; il s'en suit qu'au cours de la déshydratation de la benzylhydrobenzoïne, l'oxhydryle situé en 2, c'est à-dire celui qui ne prend pas part à la cyclisation, s'élimine non pas, comme cela se passe normalement, avec l'hydrogène du carbone voisin le plus substitué, mais bien avec celui du groupe CH^2. Ce fait est d'autant plus curieux que, comme nous l'avons signalé, l'isomère-1.2, qui se forme ainsi, est instable et susceptible de se transformer facilement en l'isomère-2.3.

Nous pouvons, d'autre part, ajouter que, différemment de l'anhydride phosphorique, le chlorure d'acétyle déshydrate la benzylhydrobenzoïne en donnant exclusivement du 1.2-dipbénylindène, ce qui montre, une fois de plus, combien la nature du réactif peut influencer le sens de la réaction.

Action de P^2O^5 sur le triphénylpropanediol.

On mélange intimement 25 gr. de glycol pulvérisé et bien sec, avec 25 gr. de P^2O^5, on ajoute 125 cc. de benzène et on chauffe 8 heures au B.-M. à reflux. La masse est ensuite traitée par 250 cc. d'eau glacée et additionnée d'éther pour faciliter la séparation des deux couches. On décante, on lave à l'eau, on sèche sur le sulfate de soude et on distille le mélange d'éther et de benzène au bain-marie. On obtient, après l'évaporation des derniers restes du

benzène dans le vide, une masse cristalline, imprégnée d'huile. Par essorage, on obtient 8 gr. de cristaux de diphénylindène P. F. 175-176°. Le produit cristallise dans l'acide acétique chaud en longues et fines aiguilles incolores fusibles à 176-177°; il se dissout dans SO^4H^2 conc. avec coloration bleue, et se transforme par la potasse alcoolique en 2.3-diphénylindène fusible à 107-108°. Un mélange avec le diphénylindène préparé à partir du triphénylpropène, ne donne pas d'abaissement du point de fusion.

Quant à l'huile essorée, elle se transforme, après quelques jours de repos, en une masse cristalline (10 gr.) qui fond vers 78-80°. Ce corps cristallise dans l'alcool chaud en fines aiguilles incolores P. F. 80-81°, identiques à la triphénylacétone.

Action du chlorure d'acétyle sur le triphénylpropanediol.

25 gr. de glycol sont additionnés de 200 gr. de chlorure d'acétyle fraichement rectifié et chauffés au bain-marie à reflux. Le glycol se dissout avec un fort dégagement de HCl. Après 8 h. de chauffage, on laisse refroidir; il se forme une abondante cristallisation. On filtre, on sèche sur une plaque poreuse et on obtient 9 gr. de diphénylindène presque pur (P. F. 175-176°). L'eau-mère acétique et chlorhydrique est chauffée encore 10 heures au bain-marie, puis versée lentement dans 750 cc. d'eau glacée. Il se dépose une masse cristalline, mélangée d'huile. En filtrant et en séchant le produit sur une plaque poreuse, on isole encore 7 gr. de diphénylindène (P. F. 174-175°). Le carbure ainsi obtenu possède toutes les propriétés caractéristiques du 1.2-diphénylindène rappelées plus haut.

Les dernières eaux-mères donnent finalement une masse résineuse de laquelle nous n'avons pu tirer aucun produit défini.

Le rendement total en diphénylindène étant de 16 gr., nous avons donc une transformation représentant 73 0/0 de la théorie.

(Hôpital Boucicaut.)

N° 18. — Sur quelques dérivés de l'acétone anisique (méthoxyphénylpropanone); par M. Emilien LE BRAZIDEC.

(1.2.1922).

La question de la déshydratation des α-glycols est des plus importantes non seulement pour l'étude des transpositions moléculaires qui se produisent dans certains cas, mais encore pour fixer le mécanisme toujours discuté de l'élimination de l'eau.

Dans le cas des glycols aromatiques, notamment lorsque le radical aromatique est au voisinage d'une des fonctions alcool c'est toujours l'oxhydryle de cette fonction alcool qui est éliminé; ainsi l'action des agents déshydratants sur le phénylpropanediol conduit-elle à la phénylacétone C^5H^5-CH^2-CO-CH^3 et non à la propiophénone C^6H^5-CO-CH^2-CH^3 :

$$C^6H^5\text{-}CH\boxed{OH}\text{-}CHO\boxed{H}\text{-}CH^3 \xrightarrow{-H^2O} C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3$$

La question de la déshydratation du dérivé *p*-méthoxylé de ce glycol, obtenu à partir de l'anéthol, présentait à cet égard un grand intérêt.

Balbiano (1) avait en effet prétendu que ce glycol se déshydrate avec formation d'aldéhyde *p*-méthoxyphénylpropionique (*p*-méthoxydihydrocinnamique).

Une telle transformation aurait exigé soit une migration d'un oxhydryle à l'extrémité de la chaîne, soit une migration du radical aromatique non plus sur le carbone β par rapport à un premier support, mais sur le carbone γ.

Elle était donc peu vraisemblable et MM. Tiffeneau et Daufresne (2) ne tardèrent pas à montrer que le produit formé dans cette réaction est bien l'acétone anisique et que la déshydratation en question s'effectue suivant le même mécanisme que pour le phénylpropanediol rappelé ci-dessus :

$$OCH^3\text{-}C^6H^4\text{-}CH\boxed{OH}\text{-}CHO\boxed{H}\text{-}CH^3 \rightarrow OCH^3\text{-}C^6H^4\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3$$

Les preuves apportées par MM. Tiffeneau et Daufresne étaient déjà très convaincantes puisque l'oxydation de cette cétone par AgOH leur avait fourni de l'acide anisique, tandis que dans les mêmes conditions l'aldéhyde méthoxyphénylpropionique de l'essence d'estragon avait donné à Daufresne (3) l'acide correspondant; de plus, le traitement par l'iode et la potasse avait transformé régulièrement l'acétone anisique en iodoforme et acide méthoxyphénylacétique.

C'est pour compléter ces démonstrations déjà très probantes que, quelques années avant la guerre, j'avais entrepris le présent travail.

(1) Balbiano et Paolini, *Gaz. chim. ital.*, t. **36**, I, p. 291; Balbiano, *Atti r. accad. Linc.* (5), t. **16**, I, 291; t. **17**, II, p. 259.

(2) Tiffeneau et Daufresne, *C. R.*, t. **144**, 1907, p. 1354.

(3) Daufresne, *C. R.*, t. **145**, 1907, p. 875.

Au cours de ces recherches, le produit de la déshydratation du glycol de l'anéthol fut reconnu par Balbiano lui-même comme constitué exclusivement par l'acétone anisique. Mon travail d'identification devenait donc inutile.

Je fus alors amené à orienter mon travail vers un problème un peu différent, mais se rattachant à la série de l'acétone anisique. En faisant agir le chlorure de benzylmagnésium sur cette acétone, on obtient un alcool tertiaire :

$$OCH^3\text{-}C^6H^4\text{-}CH^2\text{-}COH(CH^3)\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5$$

dans lequel la déshydratation peut s'effectuer dans trois directions différentes avec formation des corps suivants :

(I) $$OCH^3\text{-}C^6H^4\text{-}CH{=}C(CH^3)\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5$$

(II) $$OCH^3\text{-}C^6H^4\text{-}CH^2\text{-}C(CH^3){=}CH\text{-}C^6H^5$$

(III) $$OCH^3\text{-}C^6H^4\text{-}CH^2\text{-}C(CH^2\text{-}C^6H^5){=}CH^2$$

En réalité, le composé III est peu probable, mais pour les deux autres dérivés possibles, on pouvait se demander s'ils se formeraient l'un et l'autre, et, dans le cas contraire, quel serait celui des deux isomères formé.

Le composé éthylénique obtenu n'ayant fourni à l'oxydation permanganique que de l'acide anisique, j'en ai conclu que la déshydratation a lieu sinon en totalité, du moins en grande partie suivant l'équation I aux dépens de l'hydrogène du groupement méthoxybenzylique, c'est-à-dire du groupement le plus substitué, et cette conclusion paraît conforme aux résultats déjà obtenus dans d'autres séries par divers chercheurs.

Ainsi j'étais en présence du dérivé éthylénique :

$$OCH^3\text{-}C^6H^4\text{-}CH{=}C(CH^3)\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5$$

J'avais concurremment préparé le carbure correspondant :

$$C^6H^5\ CH{=}C(CH^3)\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5$$

et je me proposais de soumettre ces dérivés éthyléniques à l'action de l'iode en présence de HgO et d'eau c.-à-d. de fixer IOH de façon à obtenir l'iodhydrine :

$$C^6H^5\text{-}CHI\text{-}\underset{\underset{CH^3}{|}}{C}(OH)\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5$$

En traitant cette iodhydrine par le nitrate d'argent j'espérais provoquer une transposition moléculaire avec migration de l'un des deux radicaux substituants benzyle ou méthyle; j'aurais pu ainsi préciser, ce qu'on ne connaît pas encore, quel est celui de ces deux radicaux qui émigre de préférence. Je n'ai pu parvenir à résoudre ce problème pour la simple raison que malgré de nombreux essais les dérivés éthyléniques ci-dessus se sont montrés absolument inaptes à fixer l'acide hypoiodeux.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1° *p-Méthoxy-phénylacétone. Syn. Acétone anisique.*

$CH^3O-C^6H^4-CH^2-CO-CH^3$

Cette cétone a été isolée par Bouchardat et Tardy en 1896 de l'essence d'anis de Russie (1); sa synthèse a été réalisée en 1901 par MM. Béhal et Tiffeneau par transposition de l'iodhydrine du méthylanisylglycol (2). Depuis, elle a été également obtenue par Mannich et Jacobsohn par isomérisation de l'oxyde d'éthylène correspondant (3).

Elle a été également préparée par Balbiano à partir du glycol de l'anéthol obtenu lui-même par action prolongée à froid de l'acétate mercurique en solution aqueuse sur l'anéthol.

J'ai, d'autre part, essayé sans succès de préparer la *p*-méthoxyphénylacétone par un mode de formation signalé par M. Tiffeneau (1) pour la phénylacétone.

M. Tiffeneau a montré que, par simple évaporation de l'éther au sein duquel il est préparé, le dérivé magnésien de la chlorhydrine du méthylphénylglycol élimine $MgBr^2 + MgCl^2$ et se transforme en phénylacétone :

$$CH^3[C^6H^5]-C[OMgBr]-CH^2Cl \xrightarrow{MgBrCl} CH^3-CO-CH^2-C^6H^5$$

J'ai essayé de la même façon de faire agir le bromoanisylmagnésium sur la chloracétone; mais l'évaporation de l'éther ne m'a donné aucun produit combinable au bisulfite, et par conséquent pas d'acétone anisique.

(1) Bouchardat et Tardy, *Bull. Soc. chim.*, t. 15, 1896, p. 614; Tardy, *id.*, t. 27, 1902, p. 100.

(2) Béhal et Tiffeneau, *Bull. Soc. chim.*, t. 25, 1901, p. 275.

(3) Mannich et Jacobsohn, *D. ch. G.*, t. 49, 1910, p. 191.

L'acétone anisique que j'ai utilisé pour mes recherches a été préparée par le procédé de Balbiano. Le glycol de l'anéthol $OCH^3.C^6H^4.CHOH.CHOH.CH^3$ est soumis à chaud à l'action de l'acide sulfurique dilué et le produit obtenu est purifié à l'état de combinaison bisulfitique qu'on décompose par le carbonate de soude.

L'acétone anisique est une huile légèrement colorée en jaune, de saveur anisée, de densité $D^o = 1,0814$; elle bout à 139° sous 13 mm.

2° *p-Oxyphénylacétone.*

$$HO-C^6H^4-CH^2-CO-CH^3$$

J'ai appliqué à la *p*-méthoxyphénylacétone qui est un éther méthylique de phénol la méthode de déméthylation donnée par Stœrmer : action de l'acide bromhydrique sur l'éther méthylique en solution dans l'acide acétique.

Préparation. — Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux on dissout 18 grammes de *p*-méthoxyphénylacétone dans 180 cc. d'acide acétique cristallisable. On ajoute 36 cc. d'acide bromhydrique de densité 1,48 et l'on chauffe à feu nu pendant deux heures. Il y a intérêt à ne pas prolonger le chauffage plus longtemps, la chaleur détériorant le phénol formé. La liqueur est alors étendue d'eau et neutralisée par la lessive de soude. Au cours de la neutralisation, le phénol se précipite, puis se dissout dans un excès d'alcali. La liqueur alcaline est d'abord lavée à l'éther qui élimine l'anisylacétone non transformée, puis traitée par un courant de gaz carbonique qui met le phénol en liberté. On épuise à l'éther. L'éther est séché sur le sulfate de soude et distillé. On purifie le produit par rectification dans le vide.

Propriétés. — La *p*-oxyphénylpropanone cristallise, par refroidissement dans le chlorure de méthyle, en fines aiguilles incolores fondant à + 35°,5. Ces cristaux sont très solubles dans l'alcool, la benzine, l'éther, le chloroforme et l'éther acétique; insolubles dans l'éther de pétrole. Ils présentent une faible odeur phénolique. Ils restent très longtemps en surfusion. La densité du liquide à 20° est 1,1159.

La *p*-oxyphénylacétone donne une coloration violette avec le perchlorure de fer en solution étendue. La coloration obtenue est violet noir si l'on verse le perchlorure de fer dans la solution alcoolique de phénol, violet clair en opérant inversement. Ce

phénol réduit le nitrate d'argent ammoniacal, surtout à chaud. Il donne une combinaison bisulfitique cristallisée.

Semicarbazone de la p-oxyphénylpropanone. — Préparée à la manière ordinaire cette semicarbazone fond à 213°.

Dosage de l'azote. — Substance, 0gr,1064; V. 18cc,2; T, 14°; H, 759 mm. Soit en centièmes : N 0/0, 19.81 — Calculé pour $C^{10}H^{13}O^2N^3$, N 0/0 = 20.28.

3° *Nitrile p-méthoxy-phényl-1-méthyl-2-propanol-2-oïque*
Syn. *Nitrile p-méthoxybenzyllactique.*

$$CH^3O\text{-}C^6H^4\text{-}CH^2\text{-}\underset{\underset{CH^3}{|}}{C}(OH)\text{-}C{\equiv}N$$

A la combinaison bisulfitique de l'acétone anisique on ajoute une solution de cyanure de potassium (un léger excès de la proportion théorique). On laisse 12 heures en contact puis on épuise à l'éther et les éthers lavés, séchés et évaporés abandonnent le nitrile avec un rendement de 60 0/0 sous forme d'une huile qui n'a pu être distillé même sous pression réduite.

4° *Amide de l'acide p-méthoxyphényl-1-méthyl-2-propanol-2-oïque.*

$$CH^3O\text{-}C^6H^4\text{-}CH^2\text{-}\underset{\underset{CH^3}{|}}{C}OH\text{-}CO\text{-}NH^2$$

Au nitrile impur, préparé ci-dessus on ajoute la quantité théorique d'eau et on fait passer un lent courant de gaz chlorhydrique. La température s'élève, monte à 75-80°. Après refroidissement, on épuise à l'éther. Les éthers sont ensuite traités par une solution alcaline qui s'empare de l'amide tandis que le nitrile non transformé reste dans l'éther. Les liqueurs alcalines acidulées par SO^4H^2 dilué abandonnent l'amide sous la forme d'une poudre blanche. On la purifie par cristallisation dans l'alcool. Cette amide constitue de fines aiguilles soyeuses fusibles à 179°, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'éther, solubles dans l'alcool, surtout à chaud, et dans le sulfure de carbone.

Dosage d'azote. — Substance, 0gr,126; V, 6cc,8; T, 710 mm.; H, 760 mm. N0/0, 6.21. — Calculé pour $C^{11}H^{13}O^2N$, 6.69.

5° *Acide p-méthoxyphényl-1-méthyl-2-propanol-2-oïque.*
Syn. *Acide p-méthoxybenzyl-α-lactique.*

$$CH^3O\text{-}C^6H^4\text{-}CH^2\text{-}\underset{\underset{CH^3}{|}}{C}OH\text{-}COOH$$

Nous venons de voir que l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur le nitrile en présence de la quantité théorique d'eau ne conduit pas à l'acide correspondant. Il faut pour cela l'hydrolyser plus complètement en chauffant avec de l'acide chlorhydrique aqueux au bain-marie.

Préparation. — Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux on introduit : nitrile 15 grammes, eau 30 cc., acide chlorhydrique pur 30 cc., et on chauffe pendant quatre heures au bain-marie. Puis on évapore à siccité dans une capsule de porcelaire pour chasser HCl en excès. Le résidu est épuisé par l'éther, il reste dans la capsule du chlorhydrate d'ammoniaque insoluble. La solution éthérée est lavée avec une solution aqueuse à 1/10 de CO^3Na^2 qui s'empare de l'acide. Celle-ci est lavée à l'éther, puis acidifiée par SO^4H^2 dilué et enfin épuisée par l'éther. Ces derniers éthers laissent un résidu huileux qui, distillé dans le vide, donne l'acide bouillant à 185° sous 13 mm.

Cet acide cristallise par refroidissement; on le purifie par une nouvelle cristallisation dans l'alcool.

Propriétés. — L'acide *p*-méthoxyphényl-1-méthyl-2-propanol-2-oïque cristallise en fines aiguilles soyeuses incolores. Il fond à 84° et est facilement soluble dans l'alcool et le sulfure de carbone.

Analyse. — Substance, 0gr,1525; H^2O, 0gr,0945; CO^2, 0gr,3492. — Soit en centièmes : C 0/0, 62.45; H 0/0, 6.93. — Calculé pour $C^{11}H^{14}O^4$: C 0/0, 62.85; H 0/0, 6.66.

6° *p-Méthoxyphényl-1-méthyl-2-propène-2.* Syn. *Isobuténylanisol. β-Méthylanéthol.*

Premier mode de préparation. — Le méthylanéthol a été préparé par action de l'iodure de méthylmagnésium sur l'acétone anisique. Dans cette réaction on devrait théoriquement obtenir l'alcool tertiaire correspondant; mais comme l'ont déjà observé Béhal et Tiffeneau (1) en effectuant la synthèse de l'anéthol, l'alcool

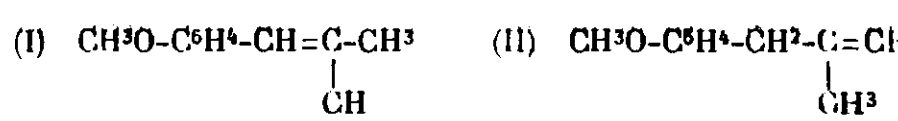
(1) Béhal et Tiffeneau, *Soc. chim., loc. cit.*

formé se déshydrate en partie au cours de la réaction, en partie pendant la distillation dans le vide.

A une solution éthérée d'iodure de méthyl-magnésium préparé avec 4gr,8 de Mg et 28 gr. d'iodure de méthyle on ajoute 32 gr. de cétone dissoute dans son volume d'éther. La réaction terminée on décompose le magnésien par la glace et l'acide sulfurique au 1/5.

On épuise à l'éther. Les éthers séchés sont évaporés. Le résidu (21 grammes) est constitué par du carbinol impur.

Ce carbinol se déshydrate partiellement par une première distillation dans le vide; la déshydratation est complétée par une seconde distillation sous la pression ordinaire. Le produit passe, faiblement coloré en jaune, entre 232° et 236°. Comme il pourrait être constitué par un mélange des deux carbures isomères :



(I) $CH^3O-C^6H^4-CH=C(CH)-CH^3$ (II) $CH^3O-C^6H^4-CH^2-C(CH^3)=CH^3$

je l'ai soumis à un chauffage avec la potasse alcoolique pendant vingt-quatre heures, afin d'isomériser le produit (II). On ajoute alors un peu d'eau, on distille l'alcool et après refroidissement on épuise deux fois à l'éther. Les éthers distillés donnent 20 grammes de *p*-méthoxyphényl-1-méthyl-2-propène-1.2 bouillant à 118° sous 15 millimètres.

Deuxième mode de préparation. — L'action de l'aldéhyde isobutylique sur le bromure d'anisylmagnésium conduit également au carbure. La simple distillation dans le vide transforme l'alcool secondaire en p-méthoxyphényl-1-méthyl-2-propène-1.2.

Propriétés. — Le *p*-méthoxyphényl-1-méthyl-2-propène-1.2 est un liquide incolore, d'odeur aromatique faible, de saveur légèrement sucrée rappelant celle de l'anis, mais moins forte et moins agréable; $d = 1,0089$. Il fixe facilement la quantité théorique de brome en donnant un dibromure liquide; il décolore le permanganate de potasse.

Ce carbure a déjà été préparé par Klages (1) qui le décrit sous le nom d'isobuténylanisol et l'obtient en appliquant la réaction de Perkin à l'aldéhyde anisique, c'est-à-dire en condensant celle-ci avec l'isobutyrate de soude. L'isobuténylanisol de Klages présente les constantes suivantes : Eb. = 118° sous 12 mm.; 123° sous 17 mm. P. F. 8-9°. Ce produit n'est pas réductible par le sodium

(1) Klages, *D. ch. G.*, t. 37, 1904, p. 4000.

et l'alcool absolu alors que le nôtre se transforme ainsi en isobutylanisol. Peut-être l'iaobuténylanisol de Klages a-t-il pour formule :

$$OCH^3-C^6H^4-CH^2-C(CH^3)=CH^2$$

Oxydation du p-méthoxyphényl-1-méthyl-2-propène-1.2. — 5 grammes de substance sont traités à froid par 360 cc. d'une solution à 1 0/0 de permanganate de potasse. La décoloration est rapide et complète. On filtre. On lave le précipité de bioxyde à l'eau bouillante. Les eaux-mères sont lavées à l'éther pour enlever le produit non attaqué. On acidule par l'acide sulfurique étendu et on épuise à l'éther. Celui-ci, après évaporation, laisse de l'acide anisique fondant à 180°.

Cette oxydation nous fixe en même temps sur la composition du p-méthoxyphénylméthylpropène et sur celle de la cétone dont il dérive.

L'aldéhyde envisagée par Balbiano :

$$CH^3O-C^6H^4-CH^2-CH^2-CHO$$

aurait conduit en effet au *p*-méthoxyphényl-1-butène-2.3 :

$$CH^3O-C^6H^4-CH^2-CH=CH-CH^3$$

dont l'oxydation permanganique aurait donné, comme celle de l'estragol, l'acide méthoxyphénylacétique.

7° *p-Méthoxyphényl-1-méthyl-2-propane.*
Syn. *Anisylméthylpropane.*

$$CH^3O-C^6H^4-CH^2-\underset{\underset{CH^3}{|}}{CH}-CH^3$$

On dissout 8 gr. de carbure dans 300 cc. d'alcool absolu. On fait tomber en plusieurs fois 23 gr. de sodium divisé en petits morceaux. On chauffe à la fin de la réaction jusqu'à disparition du sodium. On obtient après isolement par l'éther 5 gr. de *p*-méthoxyphényl-1-méthyl-2-propane bouillant à 123-125° sous 15 mm. C'est un liquide incolore de saveur faiblement anisée, de densité à $0^\circ = 0,9887$.

Analyse. — Substance, 0gr,1683; CO^2, 0gr,4982; H^2O, 0gr,1406. C 0/0, 80.73; H 0/0, 9.27. — Calculé pour $C^{11}H^{16}O$, C 0/0, 80.48; H 0/0, 9.75.

8° *p-Méthoxyphényl-1-méthyl-2-phényl-3-propanol-2.*
Syn. *Anisyl-1-méthyl-2-phényl-3-propanol-2.*

$$CH^3O\text{-}C^6H^4\text{-}CH^2\text{-}\underset{\underset{CH^3}{|}}{C}OH\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5$$

Préparation par action du chlorure de benzylmagnésium sur l'acétone anisique. — Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule à brome, on introduit 4gr,80 de magnésium et 50 cc. d'éther anhydre. On fait alors tomber peu à peu le chlorure de benzyle (26 grammes) dissous dans son poids d'éther sec, après avoir amorcé la réaction avec un peu d'iode. Après disparition de Mg, on fait couler goutte à goutte la méthoxyphényl-acétone (32 grammes) dissoute dans son volume d'éther.

La réaction terminée, on décompose le complexe par la glace et l'acide sulfurique au 1/5. On épuise alors à l'éther. Après évaporation des éthers, le résidu est entraîné à la vapeur d'eau pour éliminer le dibenzyle formé. On reprend par l'éther les parties non entraînées. Les éthers séchés et évaporés abandonnent 40 gr. de produit qui distille à 225-230° sous 15 mm. et qui constitue l'alcool tertiaire cherché. Il perd en effet de l'eau par distillation à la pression ordinaire ot donne le composé non saturé décrit ci-après.

9° *p-Méthoxyphényl-1-méthyl-2-phényl-3-propène-1.2.*
Syn. *Anisyl-1-phényl-3-méthyl-2-propène-1.2.*

$$CH^3O\text{-}C^6H^4\text{-}CH{=}\underset{\underset{CH^3}{|}}{C}\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5$$

Préparation par déshydratation de l'anisylméthylphénylpropanol. — 20 gr. du précédent carbinol sont dissous dans 20 cc. d'anhydride acétique additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique; on chauffe deux heures au bain-marie. Le produit versé dans l'eau et épuisé à l'éther. La solution éthérée est séchée et évaporée puis le résidu est distillé dans le vide.

Le *p*-méthoxyphényl-1-méthyl-2-phényl-3-propène-1.2 est un liquide incolore d'odeur faible, de saveur légèrement anisée. Il bout à 206° sous 12 mm. Sa densité à 0° est 1,0551. Il fixe le brome en quantité théorique et donne un dibromure liquide; il décolore le permanganate de potasse. Soumis en solution dans

l'éther saturée d'eau à l'action de l'iode en présence d'oxyde de jaune de mercure, ce dérivé éthylénique ne fixe pas IOH.

Analyse. — Substance, 0gr,2079; CO^2, 0gr,6583; H^2O, 0gr,1452; C 0/0, 86.35 H 0/0, 7.76. — Calculé pour $C^{17}H^{16}O$, C 0/0, 85.71, H 0/0, 7.56.

Oxydation du p-méthoxyphényl-1-méthyl-2-phényl-3-propène-1.2. — J'ai réalisé cette oxydation par l'anhydride chromique en solution dans l'acide acétique. Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux on dissout 10 grammes de *p*-méthoxyphényl-1-méthyl-1-phénylpropène dans 10 cc. d'acide acétique. On ajoute par petites fractions 60 grammes de solution au dixième de CrO^3 dans l'acide acétique en ayant soin d'attendre avant chaque nouvelle addition la réduction de la fraction précédente. On achève en chauffant quelques minutes à l'ébullition.

Après épuisement des liquides par l'éther et évaporation des éthers d'épuisement on obtient un résidu cristallisé abondant fondant à 178° et constitué par de l'acide anisique presque pur. La phénylacétone, qui devrait théoriquement résulter de l'autre fragment de la chaîne, n'a pu être retrouvée. Ce résultat montre toutefois que la déshydratation du *p*-méthoxyphényl-1-phényl-3-méthyl-2-propanol-2 porte sur le carbone voisin du groupe anisyle. C'est donc bien le *p*-méthoxyphényl-1-méthyl-2-phényl-2-propène-1.2 qui se forme dans la déshydratation décrite ci-dessus. Son isomère le *p*-méthoxyphényl-1-méthyl-2-phényl-3-propène-2.3 donnerait en effet de l'acide benzoïqne.

(Hôpital Boucicaut. Laboratoire de M. Tiffeneau.)

N° 19. — Condensation spontanée de l'éthoxyacétone; formation de l'aldol correspondant, le diéthoxy-1.5-méthyl-2-pentanol-2-one-4, par M. Victor DAUDEL.

(1.2.1922.)

J'ai observé, après conservation prolongée, un cas de condensation spontanée de l'éthoxyacétone qui mérite d'être rapportée, moins à cause du fait en lui-même, qu'à cause de la complexité des réactions mises en jeu.

Les deux réactions les plus simples qu'on puisse envisager sont

la condensation aldolique (I), puis, par élimination d'eau, la formation d'un dérivé éthoxylé de l'oxyde de mésityle (II).

(I) $C^2H^5O-CH^2-CO-CH^2-COH(CH^3)-CH^2OC^2H^5$

(II) $C^2H^5O-CH^2-CO-CH=C(CH^3)-CH^2OC^2H^5$

J'ai surtout observé la formation du produit I. Il y a cependant eu élimination d'une notable quantité d'eau qui s'est séparée sous la forme d'une couche dense, mais cette eau contenait une notable proportion d'alcool ; or l'eau et l'alcool éliminés représentaient environ un cinquième du produit initial. Il y a donc eu des condensations profondes dans lesquelles sont intervenus les groupements éthoxylés et l'oxhydryle alcoolique, et il s'est formé des produits à points d'ébullition élevés ainsi que des produits goudronneux. Je n'ai pu caractériser avec certitude que le produit de condensation aldolique, les autres fractions n'ayant fourni aucun point fixe.

Quant à la cause de cette condensation, je crois qu'il faut la chercher dans la présence de petites quantités d'ammoniaque que j'ai pu caractériser dans la couche aqueuse par le réactif de Neissler. Ces petites quantités d'alcali s'étaient vraisemblablement formées dans la préparation de l'éthoxyacétone qui avait été obtenue par action de l'iodure de méthylmagnésium sur l'éthoxyacétonitrile :

$$C^2H^5O-CH^2-CN \xrightarrow{BrMgCH^3} C^2H^5O-CH^2-CO-CH^3$$

100 gr. d'éthoxyacétone provenant de l'action de l'iodure de méthylmagnésium sur le nitrile éthoxyacétique et soigneusement purifiés ont été conservés dans un flacon placé dans une armoire du laboratoire. Après deux ans environ, le contenu du flacon formait deux couches ; une inférieure, jaune pâle, d'environ 20 cm., était constituée à peu près exclusivement par de l'eau et un peu d'alcool.

La couche supérieure, d'un brun foncé, du poids de 78 gr. a été soumise à la distillation dans le vide, sous 16 mm. On a ainsi recueilli :

50-105° (surtout vers 60°)	21 gr.
105-125° (surtout vers 115-120°)	24
125-145°	8
145-185°	9
Résidu épais, goudronneux	12

I. La fraction 50 à 105° a été rectifiée à la pression ordinaire ; on a ainsi obtenu un produit bouillant très régulièrement à 93° ; mais sa combustion a montré qu'il s'agissait d'un mélange renfermant une notable quantité d'eau ; et, en effet, après 2 traitements au carbonate de potasse sec, toute l'eau a été éliminée et j'ai pu séparer par fractionnement une petite quantité d'alcool éthylique (2 cm. puis environ 7 gr. d'éthoxyacétone bouillant vers 145°.

II. La fraction 105-125° sous 16 mm. a été rectifiée soigneusement. Après deux distillations fractionnées, j'ai isolé 15 gr. d'un produit bouillant à 126-128° sous 21 mm., $d_0 = 1011$.

Analyse. — Trouvé 0/0.....	1°	C = 58.91	H = 9.86
—	2°	C = 58.78	H = 10.31

L'excès d'eau dans cette dernière analyse provient vraisemblament de ce que le produit analysé avait séjourné quelques jours dans un tube mal bouché.

En définitive ce produit a la même composition centésimale que l'éthoxyacétone dont il provient.

Calculé pour $C^5H^{10}O^2$ ou $C^{10}H^{20}O^4$ 0/0..... C = 58.82 H = 9.80

Toutefois, son point d'ébullition permet de lui assigner le poids moléculaire double, ce qui en fait l'aldol correspondant ; le diéthoxy-1.5-méthyl-2-pentanol-2-one-4 :

$$C^2H^5O\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}\underset{\underset{CH^3}{|}}{C}OH\text{-}CH^2\text{-}OC^2H^5$$

Il ne m'a pas été possible d'obtenir de dérivés cristallisés caractéristiques ; l'hydroxylamine et la semicarbazide paraissent réagir mais les produits formés sont des huiles incristallisables. Au surplus, la composition centésimale, la densité et le point d'ébullition suffisent pour fixer la nature aldolique et la constitution de ce produit de condensation de l'éthoxyacétone.

III. Les fractions 125-145° et 145-185°, soumises à une nouvelle distillation, n'ont pas fourni de quantité notable de produits bouillant à point fixe. J'ai toutefois isolé vers 170-180° sous 16 mm. une fraction de densité $d_0 = 1,0164$ qui m'a donné à l'analyse les chiffres suivants :

1°	C 0/0.....	63.17	H 0/0.....	9.85
2°	C 0/0.....	62.80	H 0/0.....	9.80

Comme le point d'ébullition correspond à un poids moléculaire sensiblement triple, il semble que la condensation s'est faite entre 3 molécules d'éthoxyacétone avec élimination d'une ou deux molécules d'alcool et une molécule d'eau.

En définitive, le seul produit caractérisé dans la réaction de condensation que j'ai observée est le diéthoxy-1.5-méthyl-2-pentanol-2-one-4, c'est-à-dire l'aldol correspondant à l'éthoxyacétone.

(Hôpital Boucicaut, laboratoire de M. Tiffeneau.)

N° 20. — Sur la teneur en zinc des organes du lapin et de quelques vertébrés;

par MM. Gabriel BERTRAND et R. VLADESCO.

(1.2.1922.)

Nous avons déjà fait connaître, dans un mémoire du *Bulletin de la Société chimique*, comment le zinc se répartit dans l'organisme du cheval. Complétant les résultats obtenus par quelques devanciers, nous sommes parvenus, grâce à ce travail, qui a porté sur 24 organes ou tissus différents, à démontrer que toutes les parties de l'organisme animal, sans exception, renferment des quantités notables de zinc. Ces quantités allaient, chez le cheval, depuis un à deux décigrammes jusqu'à un demi-gramme et même un gramme par kilog. de matière sèche (1).

Nous avons étendu nos recherches à d'autres animaux et, tout d'abord, au lapin, fréquemment utilisé dans les études de biochimie. A cause des dimensions réduites de cet animal, il ne nous a pas été possible d'examiner une aussi grande variété d'organes que chez le cheval, ou bien il nous aurait fallu recourir, pour certains d'entre eux, à un nombre élevé d'individus, ce qui aurait entraîné une dépense peut-être excessive. Mais la liste que nous donnons est déjà assez longue pour servir de base à de multiples études.

Les autres animaux que nous avons examinés ne l'ont pas été d'une manière aussi minutieuse que le cheval et le lapin. Nous n'y avons recherché et dosé le zinc que dans un petit nombre d'organes. Par contre, ceux-ci ont été choisis, non seulement en vue de découvrir de nouvelles preuves de l'existence du zinc chez les animaux, mais surtout pour augmenter les documents qui permettent d'évaluer l'apport en métal dû à l'alimentation carnée.

(1) *Bull. Soc. chim.* (4e série), 1921, t. 29, p. 53.

Noms des organes ou tissus.	Eau p. 100.	Zinc en mg. p. 100 de : mat. fraîche.	Zinc en mg. p. 100 de : mat. sèche.
Lapin :			
Cerveau (N° 1)	79,0	6,4	30,4
— (N° 2)	77,4	4,4	19,3
— (N° 3)	78,1	3,1	14,3
Estomac (N° 1)	83,0	2,3	13,6
Contenu stomacal (N° 1)	»	»	7,0
Intestin grêle (N° 1)	84,0	1,8	11,3
Gros intestin (N° 1)	84,0	2,4	14,9
Contenu intestinal (N° 1)	»	»	14,0
Foie (N° 1) (1)	73,3	13,5	50,6
— (N° 2) (2)	74,3	3,0	12,1
— (N° 2) (autre dosage)	»	3,0	12,1
Cœur (N° 1)	78,0	4,5	20,3
Poumon (N° 1)	79,2	3,6	17,3
Reins (N° 1)	74,6	3,2	12,7
Testicules (N° 1)	69,0	7,6	24,5
— (N° 2)	81,3	3,8	20,2
Muscle (N° 1)	76,0	1,7	7,3
— (N° 2)	72,1	2,3	8,1
Os, avec moelle (N° 1)	38,4	3,2	5,1
Peau (N° 1)	79,0	6,5	31,2
Poils (N° 1)	»	»	32,4
— (N° 2)	»	»	24,9
— (N° 2) (autre dosage)	»	»	26,3
Sang (N° 1)	74,0	3,8	14,8
Veau :			
Cerveau	»	1,7	»
Foie	»	2,4	»
Muscle (filet)	»	3,5	»
Bœuf :			
Foie	»	4,2	»
Muscle (filet)	»	2,5	»
— (non déterminé)	»	3,7	»
Rein (ou rognon)	»	2,4	»

Noms des organes ou tissus.	Eau p. 100.	Zinc en mg. p. 100 de :	
		mat. fraîche.	mat. sèche.
Mouton :			
Cerveau	»	1,8	»
Foie	»	3,9	»
Muscle (filet) (3)	»	2,2	»
Rein (ou rognon)	»	1,9	»
Porc :			
Muscle (filet)	»	2,7	»
Poule :			
Œuf (sauf la coquille) (N° 1)	»	1,4	»
— (— —) (N° 2)	»	1,4	»
— (— —) (N° 3)	»	1,4	»
Œuf jaune seul	50,0	4,9	9,9
— blanc seul	86,7	0,0	0,0
— coquille et membrane	11,5	0,0	0,0
Anguille :			
Muscle	73,3	3,8	14,2
Carrelet :			
Muscle	79,8	2,0	10,1

(1) Agé de 6 mois et pesant 3.100 grammes.
(2) Agé de 10 mois et pesant 3.050 grammes.
(3) *Bull. Soc. chim.* (4e série), 1921, t. 29, p. 736 et 915.

Les chiffres que nous donnons aujourd'hui pour le lapin se rapportent à trois individus adultes élevés au laboratoire. Les autres chiffres ont été obtenus à partir de matériaux achetés au marché. Sauf dans le cas des organes de petit volume, nous avons effectué les dosages sur 5 gr. de matière sèche ou sur un poids à peu près équivalent de matière fraîche. (Voir le tableau ci-dessus.)

Ces nouveaux résultats confirment, en même temps qu'ils en augmentent la portée, les conclusions que nous avons formulées dans notre mémoire sur le zinc dans l'organisme du cheval. Ce que nous avons publié alors quant à la présence constante du

métal, à sa répartition dans les organes et même à ses variations quantitatives, s'appliquent donc, non seulement au cheval, mais encore au lapin et aux autres animaux vertébrés.

La teneur moyenne en zinc n'est toutefois pas la même chez toua lea vertébrés. Elle semble pouvoir différer pour des espèces voisines, plus nettement encore pour certaines classes. Il est peut-être prématuré de tirer à ce sujet des conclusions trop fermes, mais, autant qu'on en peut juger par les chiffres contenus dans ce mémoire et dans les précédents (1), chiffres desquels il convient de rapprocher une partie de ceux qui ont été publiés par Delézenne (2), les organes des oiseaux paraissent plus riches que ceux des mammifères et peut-être même des poissons. Il y aurait là une différence comparable, jusqu'à un certain point, à celle qui a été signalée par l'un de nous, en collaboration avec Medigreceanu, au sujet du manganèse : les oiseaux sont très nettement, parmi les animaux vertébrés, ceux qui renferment les plus grandes proportions de métal (3).

Au point de vue particulier de l'alimentation, on peut dire que les gros organes : muscles, foie, reins, cœur, cerveau, poumons, intestins et le sang, avec lesquels il faut presque exclusivement compter, apportent une proportion de zinc allant, en général, de 20 à 40 milligr. par kilog. de matière fraîche, lorsque les organes proviennent des mammifères ou des poissons, à peu près au double lorsqu'ils proviennent des oiseaux. Dans certaines circonstances, qui sont encore à déterminer, le cerveau et surtout le foie atteignent une teneur en zinc bien supérieure à la moyenne des autres organes alimentaires. C'est dans les muscles, par contre, qu'il y a le moins de métal.

L'œuf de poule (4) renferme du zinc, environ 1 milligr. d'après Birckner (5), entre 1 mgr. et $1^{mgr},25$ d'après Delézenne (6). En outre, d'après le premier de ces observateurs, tout le métal est pratiquement contenu dans le jaune; le blanc n'en renferme qu'une simple trace au plus et il n'y en a pas dans la coquille. C'est exactement le résultat auquel nous sommes arrivés (7).

(1) *Bull. Soc. Chim.* (4), 1921, t. **29**, p. 736 et 915.
(2) *Thèse Faculté Sc.*, Paris, 1919.
(3) *Bull. Soc. chim.* (4e série), 1913, t. **13**, p. 18.
(4) Dont le poids oscille autour de 60 grammes.
(5) *Journ. biol. Chem.*, 1919, t. **38**, p. 191.
(6) *Loc. cit.*
(7) Nous avons opéré sur 5 gr. de blanc d'œuf sec (correspondant à $32^{gr},6$ de blanc frais). Comme la méthode employée permet de reconnaître 1/20 mgr. de

Ainsi, la provision de zinc mise dans l'œuf à la disposition de l'embryon est tout entière, ou presque tout entière, dans le jaune. La même chose avait déjà été trouvée pour le manganèse par Gabriel Bertrand et Medigreceanu (1) et, d'autre part, Bunge avait dosé environ une fois et demie plus de fer dans le jaune que dans le blanc (2). Ces localisations nous paraissent assez remarquables pour encourager de nouvelles recherches de la part des chimistes, des physiologistes et déjà même des médecins.

zinc, il est probable que 100 gr. de blanc d'œuf frais renferment au plus $0^{mgr},15$ de ce métal, tandis que nous en avons trouvé $4^{mgr},9$ dans 100 gr. de jaune frais. La recherche sur la coquille avait porté sur $11^{gr},5$.

(1) *Bull. Soc. chim.* (4e série), 1912, t. 11, p. 857.

(2) *Cours de Chimie biologique*, Paris 1891, p. 102, Masson, édit.

ÉTAT ACTUEL DE NOS CONNAISSANCES SUR LA CONSTITUTION DU TANIN

Conférence faite devant la Section Lyonnaise de la Société Chimique de France le 16 Décembre 1921

Par M. P. SISLEY

La constitution du tanin a donné lieu à de nombreuses discussions et, malgré tous les travaux effectués sur ce sujet, ce n'est que depuis peu de temps que cette constitution est établie d'une façon à peu près certaine.

Liebig le premier reconnut que le tanin de la noix de galle bouilli avec de l'acide sulfurique dilué se transformait en acide gallique.

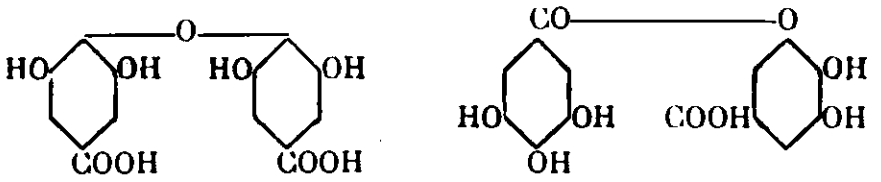
Strecker montra que dans cette hydrolyse il se forme en même temps du glucose, ainsi que des traces d'acide ellagique et des matières huminiques. Cet auteur considère le tanin comme un glucoside de formule $C^{27}H^{22}O^{17}$, lequel donnerait par hydrolyse 3 molécules d'acide gallique et une de glucose (1).

Rochleder et Kawalier trouvèrent qu'en chauffant le tanin avec un alcali dans un courant d'hydrogène il se forme également de l'acide gallique et une matière gommeuse non identifiée (2).

La question de la constitution du tanin paraissait donc à peu près élucidée, lorsqu'en 1871, Hugo Schiff, en chauffant de l'acide gallique sec à 100-120° avec de l'oxychlorure de phosphore, obtint une poudre jaune. Cette poudre lavée à l'éther, dissoute dans l'eau froide et précipitée par le sel marin lui donna une masse emplastique qu'il purifia par lavage à l'eau salée, puis par dissolution dans l'alcool absolu et précipitation par l'éther. Cette opération répétée plusieurs fois donna une substance amorphe très soluble dans l'eau présentant la plupart des caractères du tanin : absorption par la peau, précipitation de la gélatine et des alcaloïdes (3).

Ce corps, par hydrolyse avec les acides, régénérait l'acide gallique, aussi Schiff le considéra comme un anhydride de cet acide et crut faire ainsi la synthèse du tanin.

L'acide digallique ainsi formé pouvait répondre à l'une des deux formules suivantes suivant que l'anhydrisation portait sur deux hydroxyles ou sur un carboxyle et un hydroxyle :



(I). (II).

Schiff admit la formule II car le tanin de la noix de galle traité par l'anhydride acétique ne fixait que cinq groupements acétyle (Tannigène de Bayer) (4).

Le chauffage de l'acide gallique avec de l'acide arsénique donnait aussi un acide digallique jouissant de propriétés analogues à celles du tanin.

Ces expériences ont été critiquées par Fréda (5) et récemment par Biginelli (6). Ces savants ont montré qu'avec l'acide arsénique ou l'oxychlorure de phosphore en suivant la technique de Schiff on obtenait un produit qui renfermait toujours de l'arsenic ou du phosphore. L'étude de ces deux réactions a conduit Biginelli à admettre qu'il se formait des éthers arséniques ou phosphoriques de l'acide gallique ou de l'acide digallique (7).

Cependant, par l'action de l'hydrogène sulfuré sur le produit arsénical, Biginelli obtint un acide digallique exempt d'arsenic, quoique Nierenstein ait contesté la pureté de cette substance (8).

J'ai moi-même eu l'occasion de reprendre les expériences de Schiff : action de l'oxychlorure de phosphore sur l'acide gallique. En suivant pour la purification une technique un peu différente et en utilisant la formation d'une combinaison moléculaire avec l'éther et l'eau analogue à celle que j'ai signalée pour le tanin (9), j'ai pu isoler un acide digallique totalement exempt de phosphore (10).

A la suite des recherches de Schiff la plupart des auteurs adoptèrent pour le tanin la formule d'un acide digallique et ils attribuèrent le glucose trouvé antérieurement dans les produits d'hydrolyse du tanin à une impureté.

Cette opinion paraissait justifiée car lorsqu'on sut mieux purifier le tanin on ne trouva plus dans ses produits d'hydrolyse qu'une très faible quantité de glucose.

Moi-même en opérant avec du tanin pur extrait de la galle de Chine, je ne pus mettre en évidence la présence du glucose et par fusion alcaline j'obtins un rendement de 93,5 0/0 de la théorie en acide gallique en calculant sur la formule d'un acide digallique (11).

Cependant la découverte, en 1890, des propriétés optiques du tanin par Flavitzki (12) vint jeter quelques doutes sur cette constitution. Flavitzki ignorait que le pouvoir rotatoire des solutions de tanin avait déjà été signalé par Scheibler en 1866 (13) et par Van Tieghem en 1867 (14).

De nombreuses recherches furent entreprises pour expliquer ce pouvoir rotatoire.

C'est ainsi qu'Iljin montra que suivant les méthodes de purification employées le pouvoir rotatoire variait de + 65° à 76°,5

De même le poids moléculaire pris par la méthode ébullioscopique variait de 1247 à 1637 ce qui semblait indiquer la présence d'une impureté (15).

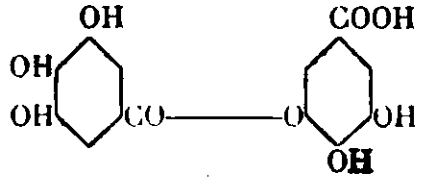
L'analyse centésimale faite par Steinkopf et Sagarian ne correspondait pas non plus à celle d'un acide digallique (16).

Enfin, d'après P. Walden, la dialyse du tanin et des extractions et précipitations fractionnées donnent des fractions douées de pouvoirs rotatoires différents, ce qui semblait aussi indiquer que le tanin devait son activité optique à une substance étrangère très difficile à isoler.

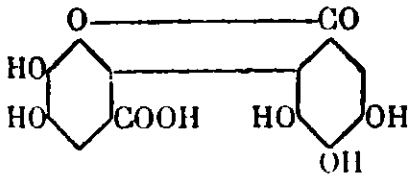
L'acide digallique de Schiff était optiquement parfaitement inactif (17).

Nierenstein, en 1911, en étudiant les produits d'acétylation du tanin et leurs produits d'hydrolyse crut pouvoir affirmer que le tanin était un mélange de deux substances (18).

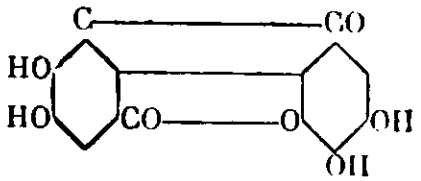
1° Un acide digallique de forme :



Lequel par oxydation au persultate de potassium et à l'eau oxygénée donne de l'acide ellagique, de l'acide rufigallique et de l'ac. lutéique (19).



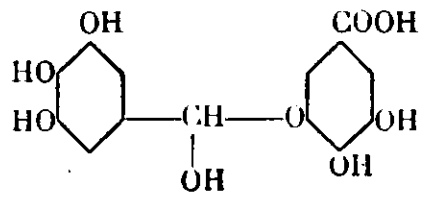
Acide luteique.



Acide ellagique.

En oxydant le tanin par l'oxygène de l'air en solution alcoolique en présence de potasse caustique, j'avais déjà pu moi-même obtenir de l'acide ellagique pur avec un rendement de 50 0/0 (20).

A côté de l'acide ellagique, Nierenstein aurait isolé dans le tanin une autre substance qu'il appelle le Leucotanin, lequel répondrait à la formule :



Par oxydation, ce corps donnerait, à côté de petites quantités d'acide ellagique, de l'aldéhyde gallique et de l'acide gallique. Cette même aldéhyde gallique a été préparée en 1918 par Rosemund et Zitsche en réduisant le chlorure de triacétylgalloyle par le palladium et l'hydrogène au sein du xylène bouillant et saponiflant dans l'hydrogène (21).

La question de la constitution du tanin en était là lorsque Fischer et Freudenberg, en 1912, ont entrepris à nouveau l'étude des produits d'hydrolyse du tanin (22).

En faisant bouillir du tanin purifié par différentes méthodes pendant 70 heures avec de l'acide sulfurique à 5 0/0 ils obtinrent 90 à 94 0/0 d'acide gallique et 7 à 8 0/0 de glucose.

Ce sucre ne semble pas exister sous la forme ordinaire de glucoside avec l'acide gallique ou l'acide digallique. En effet les glucosides ordinaires comme la phloridzine, par exemple, s'hydrolysent avec une grande facilité et il n'est point nécessaire de les faire bouillir aussi longtemps avec l'acide dilué. D'autre part lors de l'hydrolyse du tanin on remarque la formation d'une quantité importante d'acide gallique avant qu'il se soit formé une quantité notable de glucose.

C'est pour ces raisons que Fischer et Freudenberg supposent que le glucose se combine avec l'acide gallique ou l'acide digallique par suite de l'éthérification de ses cinq oxhydriles.

L'hydrolyse détacherait peu à peu les diverses molécules d'acide gallique avant de libérer complètement le glucose.

L'hypothèse d'un pentadigalloylglucose s'accorderait assez bien avec les observations faites en ce qui concerne l'activité optique, le poids moléculaire et les résultats de l'hydrolyse.

Nierenstein a récemment observé un phénomène analogue en étudiant la formation de l'acide ellagique par oxydation du tanin

de la galle de Chine. Dans une première phase il se forme une très forte proportion d'acide ellagique : 60 0/0, sans formation de glucose; ce sucre n'apparaît que dans la dernière phase alors qu'il ne se forme plus qu'une très petite quantité d'acide gallique : 3 0/0 (23).

J'ai soumis à une vérification expérimentale les recherches de Fischer et Freudenberg en partant du tanin pur de la galle de Chine préparé par ma méthode; j'ai obtenu des résultats absolument concordants avec ceux trouvés par ces savants.

Le fait que le glucose se forme tardivement et après une longue ébullition pouvait suggérer l'hypothèse que l'acide gallique lui-même pouvait, suivant un mécanisme ignoré, s'hydrolyser et donner naissance à du glucose suivant l'équation :

$$C^7H^6O^5 + 3H^2O = CO^2 + C^6H^{12}O^6$$

Quoique cette formation paraisse bien invraisemblable j'ai tenu à vérifier que l'acide gallique bouilli 70 heures avec de l'acide sulfurique à 5 0/0 ne donne pas trace de glucose.

Il est hors de doute que pendant l'hydrolyse le glucose subit une sensible altération et que les quantités trouvées peuvent être déficitaires. Il eût été intéressant de trouver une méthode d'hydrolyse permettant de ne pas détruire une partie du glucose; je n'ai pu y réussir.

Par contre en hydrolysant le tanin par la soude caustique dans un courant de gaz d'éclairage, acidulant et titrant au permanganate en présence de carmin d'indigo, j'ai pu instituer une méthode qui permet de doser en quelques minutes très exactement l'acide gallique formé et de déterminer par suite le glucose par différence.

Les résultats ainsi trouvés concordent absolument avec ceux indiqués par Fischer et Freudenberg.

Le pentacétyltanin saponifié par l'acide chlorhydrique en solution alcoolique puis hydrolysé par l'acide sulfurique m'a donné également un rendement en glucose correspondant à celui du tanin pur renfermé dans le produit d'acétylation.

L'examen du tanin entièrement acétylé m'a cependant montré qu'on se trouve probablement en présence de deux substances de solubilités différentes mais de séparation fort difficile (24). Je n'ai pu pousser très loin cette étude qui mériterait d'être reprise car elle vient à l'appui des expériences antérieures de Nierenstein, lequel a cependant reconnu comme moi-même que le tanin aussi pur que peut nous le procurer nos méthodes de purification

actuelles renferme bien du glucose comme Fischer et Freudenberg l'ont démontré (25).

Les quantités de glucose trouvées par ces savants dans le tanin ne correspondent pas à celles trouvées autrefois par Strecker qui sont deux fois et demie plus élevées.

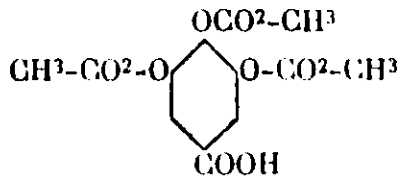
Ces résultats n'ont rien d'étonnant car à l'époque de Strecker on retirait le tanin de la galle d'Alep et Fischer a opéré avec du tanin préparé par Schéring à partir de la galle de Chine.

K. Feist et Hann (26), puis Fischer et Freudenberg ont en effet montré que l'hydrolyse du tanin retiré des galles turques et chinoises donnent tous deux du glucose mais que le tanin chinois en donne moins.

Le tanin de la galle d'Alep aurait un poids moléculaire plus faible et suivant Fischer et Freudenberg serait du pentagalloylglucose accompagné de dérivés de l'acide métaparadiméthylgallique (27).

Il nous reste maintenant à exposer les intéressantes synthèses de glucosides galliques offrant de grandes analogies avec le tanin effectuées par Fischer et ses collaborateurs.

En faisant réagir les chlorocarbonates de méthyle ou d'éthyle sur les polyphénols on obtient des dérivés carbométhoxylés ou carbéthoxylés. C'est ainsi que l'acide gallique donne avec le chlorocarbonate de méthyle l'acide tricarbométhoxygallique :



Les composés de cette nature présentent la propriété, lorsqu'on les saponifie en présence de pyridine aqueuse à 50 0/0, de dégager autant de fois CO^2 qu'ils renferment de groupements carbéthoxylés ou carbométhoxylés. L'absorption et la pesée de CO^2 permet donc de doser ces groupements et par suite de déterminer le nombre de groupements OH. Cette intéressante méthode de dosage des groupements hydroxyliques a été indiquée par Daniel et Nierenstein (28).

Revenons à l'acide tricarbométhoxygallique. Fischer et Freudenberg en faisant réagir sur lui PCl^5 ont obtenu le chlorure d'acide correspondant (29). Ce corps réagit à froid sur l'α-glucose en milieu chloroformique en présence de quinoléine. En précipitant par un excès d'alcool méthylique, on obtient le tricarbomé-

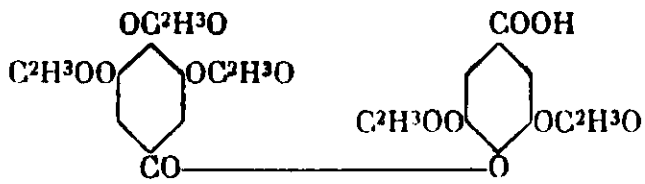
thoxygalloyl-glucose, lequel saponifié dans une atmosphère d'H en solution acétonique par NaOH $n/2$ et acidulant, donne le pentagalloylglucose, corps amorphe présentant de grandes analogies de propriétés avec le tanin.

En employant l'acide triméthylgallique et le β-glucose ces mêmes savants obtinrent un pentatriméthylgalloylglucose cristallisé, le dérivé α étant amorphe.

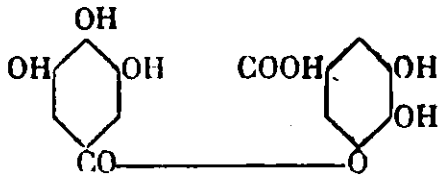
En faisant réagir l'acide carbonylogallique sur le chlorure de triméthoxygalloyle ils obtinrent un produit de condensation qui, décomposé par HCl, fournit l'acide métadigallique (30).

En cherchant à obtenir un isomère de ce corps, Fischer et ses collaborateurs observèrent un curieux phénomène de transposition moléculaire (31).

Ils firent réagir le chlorure de l'acide triacétylgallique sur l'acide diacétylgallique de Sisley (32) en solution dans l'acétone en présence de NaOH à froid et obtinrent ainsi l'acide pentacétyldigallique prévu :



Lequel saponifié par NH^3 étendue donne de l'acide métadigallique identique au précédent, il y a donc transposition moléculaire :



L'acétylation de l'acide métadigallique donne un dérivé pentacétylé qui n'est pas identique à celui dont il dérive. De même la saponification par NH^3 étendue de l'éther méthylique de l'acide pentacétylparadigallique donne l'éther méthylique de l'acide métadigallique.

Cette transposition moléculaire parait générale et se reproduit avec des composés plus simples, par exemple, avec l'acide benzoyldiacétylgallique et ces réactions laissent entrevoir un important chapitre nouveau à ajouter aux transpositions moléculaires.

L'obtention des dérivés pentacétylés des acides méta et paradigalliques ainsi que les chlorures d'acides correspondants a permis à Fischer et à ses collaborateurs de préparer le penta-

pentacétyldigalloylglucose et les pentadigalloylglucoses. Le pentamétadigalloylglucose présente une remarquable analogie avec le tanin de Chine; il donne comme lui des solutions colloïdales et n'en diffère que par son pouvoir rotatoire (33).

L'acétylation du gallotanin de Chine donne un pentapentacétylmétadigalloylglucose qui ressemble beaucoup au pentapentacétyldigalloyl-β-glucose mais le tanin qui en est régénéré diffère légèrement du tanin primitif.

La désacétylation de ces composés se fait le mieux en laissant le dérivé acétylé pendant quelques heures en contact avec CH^4O additionné de 10 0/0 en volume de HCl. Cette propriété a été mise à profit pour la préparation des dérivés galloylés du glucose et de quelques alcools polyatomiques (34).

Tel est à l'heure actuelle l'état de la question de la synthèse du tanin. Les beaux travaux de Fischer et de ses élèves ont presque définitivement établi sa constitution. Cependant à mon avis le tanin de la galle de Chine tel que nous pouvons l'obtenir par les procédés de purification que nous connaissons n'est probablement pas une substance unique. L'étude du produit d'acétylation complète de ce tanin m'a montré qu'on se trouvait probablement en présence de deux substances extrêmement difficiles à séparer, ce qui paraîtrait indiquer que ce tanin est un mélange; à moins que pendant l'acétylation des phénomènes de transposition moléculaire se produisent partiellement par isomérisation du glucose comme Fischer et Bergmann semblent l'avoir observé avec le pentamétadigalloyl-β-glucose synthétique (33).

Toutes ces recherches ont ouvert la voie à la préparation industrielle de composés synthétiques qui pourront probablement dans l'avenir se substituer aux produits naturels.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Strecker (*Ann. der Chem. u. Pharm.*), t. **81**, p. 248).
(2) Rochleder et Kawalier (*Wien. Akad. Ber.*, t. **25**, p. 558).
(3) Hugo Schiff (*D. ch. G.*, t. **1**, p. 231 et 907; 1871).
(4) Dr Meyer.
(5) Freda (*Gazz. chim. ital.*, t. 8, p. 14; 1879.
(6) P. Biginelli (*D. ch. G.*, t. **43**, p. 268-289; 1910).
(7) P. Biginelli (*D. ch. G.*, t. **43**, p. 1541-1543; 1910.
(8) M. Nierenstein (*D. ch. G.*, t. **43**, p. 628-634; 1910.
(9) P. Sisley (Sur la préparation du tanin pur et le dosage du tanin. *Bull.*, 3e série, t. **9**, p. 755; 1893). (*Monit. Scient.*, p. 116; 1894).
(10) P. Sisley, Expériences inédites.
(11) P. Sisley (*Bull.*, t. **5**, p. 728; 1909).
(12) O. Rosenheim (*D. ch. G.*, t. **42**, p. 2452-2453; 1909).
(13) C. Scheibler (*Zeit. f. Zuckerind.*, t. **16**, p. 33; 1866.
(14) Ph. van Tieghem (*Ann. des Sciences nat.* (5). t. 8, p. 210; 1867).
(15) L. F. Iljin (*D. ch. G.*, t. **42**, p. 1731-1735; 1909).
(16) W. Steinkopf et J. Sagarian (*D. ch. G.*, t, **44**, p. 1904-1906; 1911).
(17) P. Walden (*D. ch. G.*, t. **31**, p. 3167; 1899).
(18) M. Nierenstein (*D. ch. G.*, t. **40**, p. 916-918; 1907). — (*Chem. Zeit.*, t. **31**, p. 880; 1907). — (*D. ch. G.*, t. **41**, p. 77-80; 1908). — (*D. ch. G.*, t. **42**, p. 1122-1126; 1909). — (*D. ch. G.*, t. **43**, p. 628-634; 1910). — (*D. ch. G.*, t. **43**, p. 1688-1690; 1910).
(19) M. Nierenstein (*D. ch. G.*, t. **41**, p. 3015-3019; 1908).
(20) P. Sisley (*Bull.*, t. **5**, p. 728; 1909).
(21) K. W. Rosenmund et F. Zetsche (*D. ch. G.*, t. **45**, p. 594-602; 1912).
(22) E. Fischer et K. Freudenberg (*D. ch. G.*, t. **45**, p. 915-935; 1912).
(23) M. Nierenstein, C. Spiers et A. Geake (*Chem. Soc.*, t. **119**, p. 275-286; 1921).
(24) P. Sisley (expériences inédites).
(25) A. Geake et M. Nierenstein (*D. ch. G.*, t. **47**, p. 891-898; 1914).
(26) K. Feist et H. Hann (*Arch. d. Pharm.*, t. **251**, p. 468-526; 1913).
(27) E. Fischer et K. Freudenberg (*D. ch. G.*, t. **47**, p. 2485; 1914).
(28) K. C. Daniel et M. Nierenstein (*D. ch. G.*, t. **44**, p. 701-704; 1911).
(29) E. Fischer et Freudenberg (*D. ch. G.*, t. **41**, p. 2875-2891; 1908). — (*D. ch. G.*, t. **45**, p. 915-935; 1912).
(30) E. Fischer et Freudenberg (*D. ch. G.*, t. **46**, p. 1116-1138; 1913).
(31) E. Fischer, Bergmann et Lipschutz (*D. ch. G.*, t. **51**, p. 45-79; 1918).
(32) P. Sisley (*Bull.* (3), t. **91**, p. 562; 1894).
(33) E. Fischer et M. Bergmann (*D. ch. G.*, t. **51**, p. 1700-1804; 1918).
(34) E. Fischer et M. Bergmann (*D. ch. G.*, t. **51**, p. 829-854; 1919).

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 24 FÉVRIER 1922.

Présidence de M. BLAISE, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidants :

M. Georges THESMAR, ingénieur-chimiste, directeur général de la Société anonyme de matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis, 6, avenue du Colonel-Bonnet, à Paris, 16e ;

M. CHOFFEL, ingénieur-chimiste, directeur des usines Poirrier et Dalsace, 39, rue des Poissonniers, à Saint-Denis;

M. LAHURE, ingénieur-chimiste, 25 *bis*, rue Kléber, à Levallois-Perret;

M. SARROS, ingénieur-chimiste, 10, avenue des Hirondelles, à Eaubonne (S.-et-O.);

M. Robert LANTZ, ingénieur-chimiste, 226, rue La Fayette, à Paris;

M. Jean FLEURY-BERNHEIH, chef de fabrication à la Société anonyme de matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis, 127, rue du Faubourg-Poissonnière, Paris, 9e;

M. Jacques LEFRANC, préparateur au Conservatoire des Arts et Métiers, 18, rue Nélaton, à Paris;

M. Paul FIRMIN, ingénieur-chimiste I. C. P., Laboratoire de chimie minérale du Collège de France;

M. Jean VALENTIN, étudiant de doctorat au Laboratoire de chimie minérale du Collège de France;

M. le Dr ACHALME, 2, rue Andrieu, à Paris;

M. Henri WEISS, ingénieur E. S. E., préparateur à la Sorbonne, 4, rue José-Maria-de-Hérédia, Paris, 7e.

Sont nommés membres non résidants :

M. Georges BRUS, préparateur à la Faculté des Sciences, 11, rue Saint-Rémésy, à Toulouse;

MM. Dutriévoz, Feinberg et Bocquet, ingénieurs-chimistes aux Établissements Poulenc frères, usine de Loriol (Drôme);

M. Bourgade, ingénieur-chimiste aux Établissements Poulenc frères, usine du Pouzin (Ardèche);

MM. Roger Maçon et Guy Brunet-Debaines, étudiants en chimie appliquée à la Faculté des Sciences de Besançon;

Mlle Alice Balthazard, ingénieur-chimiste aux usines Lambiotte à Prémery (Nièvre);

M. Sung Wouseng, Laboratoire de recherches de l'Institut de chimie de Lyon;

M. Remy, préparateur à la Faculté des Sciences de Strasbourg.

Sont proposés pour être membres résidants :

M. Raymond Ottensooser, licencié ès sciences, 40, avenue du Bois-de-Boulogne, Paris, 16e, présenté par MM. A. Detœuf et G. Chaudron.

M. Eugène-Louis Sauvage, chimiste, 11 *bis*, rue Larrey, Paris, 5e, présenté par MM. A. Job et P. Bourcet.

M. Pierre David, ingénieur I. C. P., 9, rue de Paris, à Villeneuve-St-Georges, présenté par MM. Fourneau et Tréfouel.

M. Emmanuel Fauré-Frémiet, chef de laboratoire au Collège de France, présenté par MM. Moureu et Dufraisse.

M. Enver Arif bey, ingénieur-chimiste I. C. P., 20, rue des Écoles, présenté par MM. Moureu et Marquis.

M. Aboulenc, 15, avenue d'Ormesson, à Thiais;

M. André, 120, boulevard Raspail, à Paris;

M. Barre, 2, place Carnot, à Choisy-le-Roi;

M. de Bon, 12, rue Carnot, à Choisy-le-Roi;

M. Detrie, 23, rue des Fossés-St-Jacques, à Paris;

M. Dujardin, 9 *bis*, rue du Telégraphe, à Juvisy-sur-Orge;

M. Heckert, 13, rue de Villeneuve, à Ablon;

M. Leleu, 16, rue Ernest-Renan, à Paris;

M. Meyer, 19, rue Carnot, à Vitry-sur-Seine;

M. Rouhier, 11, rue des Tournelles, à Paris;

Mlle Herbinière (Colette), 35, avenue de Versailles, à Choisy-le-Roi;

Mlle Herbinière (Marthe), 35, avenue de Versailles, à Choisy-le-Roi;

Chimistes appartenant aux Établissements Poulenc frères; présentés par MM. C. Poulenc et A. Valeur.

Sont proposés pour être membres non résidants :

M. Edmond SCHMITZ, ingénieur-chimiste de la Société Concordia, Plaesti, boulevard Independantú (Roumanie), présenté par MM. MINOVICI et JONESCO.

M. Marcel LÉPINGLE, 60, rue Van-der-Meersch, à Bruxelles, présenté par MM. CHAVANNE et WUYTS.

M. Louis BERTON, 1, rue Grandville, à Nancy ;

M. Alexandre TRAVERS, professeur à l'Institut chimique de Nancy ;

présentés par MM. BLAISE et GÜNTZ.

M. CRON, licencié ès sciences, 8, place de Russie, à Châtellerault (Vienne), présenté par MM. BODROUX et TABOURY.

Mlle Charlotte PERRON, préparateur, 1, rue Grandville, à Nancy, présentée par MM. BLAISE et GÜNTZ.

M. le Dr CAILLE, professeur de chimie générale à l'École de plein exercice de Médecine et de Pharmacie, à Rennes, présenté par M. le Dr PERRIER et M. CONDUCHÉ.

Action de l'acide borique en solution sur les polyalcools.

Pour étudier l'action de l'acide borique sur les polyalcools, M. René DURRISAY a employé la méthode d'analyse physico-chimique basée sur l'observation des températures de miscibilité qui a fait l'objet de communications antérieures (*Bull. Soc. chim.*, t. **25**, p. **354** et t. **29**, p. 78).

L'étude a porté sur les couples glycérine-acide borique, mannite-acide borique et acide tartrique-acide borique. La formation d'un composé apparaît nettement pour les deux derniers couples, bien que ce composé soit partiellement dissocié. Aucune combinaison ne se manifeste au contraire avec la glycérine. En solution alcoolique, les résultats sont identiques.

En présence des alcalis, il y a au contraire dans tous les cas formation d'une combinaison de base, d'acide borique et de polyalcool ; mais ces combinaisons sont encore partiellement dissociées dans les couples mannite-acide borique et glycérine-acide borique.

Relativement à ces combinaisons, il convient de rappeler les réserves formulées par l'auteur dans ses communications antérieures, réserves relatives à la validité des conclusions que l'on peut tirer de toutes les méthodes d'analyse physico-chimiques dans l'étude des solutions. Dans le cas actuel, on doit néanmoins retenir en tout état de cause : 1° L'accord complet entre les résultats obtenus par la méthode des miscibilités et ceux auxquels conduit

l'emploi d'autres méthodes physico-chimiques (voir en particulier Bœseken, *Revue des Travaux chimiques des Pays-Bas*, t. **30**, **34** et **35**); 2° Les différences observées dans l'étude de l'action réciproque des solutions d'acide borique et de glycérine en présence et en absence de soude.

Sur un mode de production d'amines tertiaires diméthylées à l'azote.

M. Sommelet, en commun avec M. Ferrand, avait, antérieurement, montré que l'acide formique, chauffé avec l'hexaméthylène-tétramine, se décompose en perdant de l'anhydride carbonique, alors que l'hydrogène formé corrélativement se fixe sur les éléments de la base; on isole, finalement, comme produits de la transformation, l'ammoniaque, la monométhylamine et la triméthylamine. Il communique les résultats de nouvelles recherches qui viennent d'être effectuées en collaboration avec M. Guioth et qui concernent l'action qu'exerce l'acide formique, à chaud, non plus sur la base elle-même, mais sur quelques-uns de ses sels quaternaires.

Dans ce cas encore, l'acide formique se comporte comme hydrogénant et le reste alcoolique présent dans le sel quaternaire mis en œuvre, réapparaît, en fin de réaction, en liaison avec l'atome d'azote d'une amine diméthylée. En partant du chlorobenzylate d'hexaméthylène-tétramine, par exemple, on arrive à la *n*-diméthylbenzylamine :

$$\begin{matrix} C^6H^5\text{-}CH^2 \\ Cl \end{matrix}\!\!>\!N=(CH^2)^6N^3 \longrightarrow C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}N\!<\!\!\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$$

Celle-ci se forme avec un rendement de 60 à 70 0/0 du rendement théorique.

Ce résultat conduisait à étendre la réaction à d'autres cas analogues. Elle a été appliquée aux sels quaternaires que forme l'hexaméthylène-tétramine avec le bromure d'éthyle, l'iodure de propyle, l'iodure de *n*-butyle, l'iodure de phénopropyle, le chlorure de l'alcool cinnamylique, d'une part, et avec les chlorures de *p*-éthylbenzène, d'ortho-, de méta- et de para-nitrobenzyle et le diphénylméthane bromé $(C^6H^5)^2CHBr$, d'autre part. Dans tous ces cas, sauf le premier, la production de l'amine tertiaire a été reconnue; pour les sels quaternaires du premier groupe, les rendements sont assez faibles; pour ceux du second, qui appartiennent tous au groupe benzylique, ils deviennent, en général, acceptables. Les amines

isolées ont été définies par leurs dérivés immédiats. On a remarqué que la diméthylbenzydrylamine :

$$(C^6H^5)^2CH\text{-}N(CH^3)^2$$

à laquelle conduit l'hydrogénation formique du produit d'addition de l'hexaméthylène-tétramine au bromodiphénylméthane ne fournit pas d'iodométhylate quand on la traite par CH^3I dans les conditions habituelles.

Si l'on effectue l'hydrogénation des sels quaternaires d'hexaméthylène-tétramine au moyen du zinc en poudre et de l'acide acétique, on arrive également à des amines tertiaires diméthylées. La réaction, sous cette forme, a été appliquée au chlorobenzylate et aux trois bromoxylylates isomériques de formule :

$$C^6H^4\begin{cases} CH^3 \\ CH^2Br \end{cases}, (CH^2)^6N^4$$

M. M. Prud'homme envoie une note : *Les états correspondants : les dérivés halogénés du benzène.*

Les états correspondants de Van der Waals constituent un système de mesures de relativité, par l'emploi des valeurs réduites pour les températures, les tensions de vapeur et les densités. Il semble que les valeurs réduites sont identiques pour les membres d'un même groupe ou d'une même famille. En tout cas, il en est bien ainsi pour les 4 dérivés halogénés du benzène. Si la vérification ne peut se faire pour d'autres séries de corps, cela tient aux lacunes qu'on rencontre dans les valeurs expérimentales des tensions de vapeur et des densités.

L'auteur ajoute quelques considérations relatives aux indices de réfraction et aux chaleurs de vaporisation.

SÉANCE DU VENDREDI 10 MARS 1922.

Présidence de M. Blaise, *président.*

Assemblée générale.

1° MM. Haller, Le Chatelier et Sabatier sont nommés membres d'honneur ;

2° M. Tiffeneau est confirmé dans ses fonctions de secrétaire, pour 2 ans.

Séance ordinaire.

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommé membres résidants :

M. Raymond Ottensooser, licencié ès sciences, 40, avenue du Bois-de-Boulogne, Paris, 16e ;

M. Eugène-Louis Sauvage, chimiste, 11 *bis*, rue Larrey, Paris, 5e ;

M. Pierre David, ingénieur I. C. P., 9, rue de Paris, à Villeneuve-St-Georges ;

M. Emmanuel Fauré-Frémiet, chef de laboratoire au Collège de France ;

M. Enver Arif bey, ingénieur chimiste, I. C. P., 20, rue des Écoles ;

M. Aboulenc, 15, avenue d'Ormesson, à Thiais ;

M. André, 120, boulevard Raspail, à Paris ;

M. Barre, 2, place Carnot, à Choisy-le-Roi ;

M. de Bon, 12, rue Carnot, à Choisy-le-Roi ;

M. Detrie, 23, rue des Fossés-St-Jaoques, à Paris ;

M. Dujardin, 9 *bis*, rue du Télégraphe, à Juvisy-sur-Orge ;

M. Heckert, 13, rue de Villeneuve, à Ablon ;

M. Leleu, 16, rue Ernest-Renan, à Paris ;

M. Meyer, 19, rue Carnot, à Vitry-sur-Seine ;

M. Rochier, 11, rue des Tournelles, à Paris ;

Mlle Colette Herbinière, 35, avenue de Versailles, à Choisy-le-Roi ;

Mlle Marthe Herbinière, 35, avenue de Versailles, à Choisy-le-Roi ;

Sont nommés membres non résidants :

M. Edmond Schmitz, ingénieur-chimiste de la Société Concordia, Plaesti, boulevard Independantú (Roumanie) ;

M. Marcel Lépingle, 60, rue Van-der-Meersch, à Bruxelles ;

M. Louis Berton, 1, rue Grandville, à Nancy ;

M. Alexandre Travers, professeur à l'Institut chimique de Nancy ;

M. Cron, licencié ès sciences, 8, place de Russie, à Châtellerault (Vienne) ;

Mlle Charlotte Perron, préparateur, 1, rue Grandville, à Nancy ;

M. le Dr Caille, professeur de chimie générale à l'École de plein exercice de Médecine et de Pharmacie, à Rennes.

Sont proposés pour être membres résidants :

M. MICHEL, pharmacien de 1re classe, 7, rue de La Feuillade, Paris, présenté par MM. DELÉPINE et FOURNEAU;

M. PÉPIN, pharmacien de 1re classe, 30, rue Armand-Sylvestre, à Courbevoie, présenté par MM. LEMELAND et FOURNEAU ;

M. J. AUFAUVRE, pharmacien de 1re classe, ancien interne des hôpitaux de Paris, présenté par MM. BÉHAL et MARQUIS;

M. André FONCE, ingénieur E. P. C., 121, rue Monge, présenté par MM. MOUREU et MIGNONAC.

Sont proposés pour être membres non résidants :

M. François LECLÈRE, 42, avenue Carnot, à St-Max, près Nancy;
M. Samy KLEINER, 17, place de la Carrière, à Nancy;
M. Michel LÉVY, 20, rue Grandville, à Nancy;
M. Charles MARSCHALK, 116, rue de la République, à Creil (Oise),

présentés par MM. GUNTZ et BLAISE.

M. Emile ROUYER, préparateur à l'Institut chimique, 15, rue Montesquieu, à Nancy, présenté par MM. GUNTZ et BOURION.

M. Albert AUBRY, chef de laboratoire, poudrerie du Bouchet par Vert-le-Petit (S.-et-O.), présenté par MM. MOUREU et MIGNONAC.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

Les métiers et les industries de l'alimentation, de H. Rousset et A. Chaplet (Editeur : Delagrave).

La Fonte, du colonel J. Rouelle (Editeur : A. Colin).

Principes de l'analyse chimique, de V. Auger (Editeur : A. Colin).

La Chimie raisonnée, de Lemarchands (Editeur : Quirimand, à Grenoble).

Nouvelle méthode de dosage volumétrique des sucres réducteurs, de Al. Ionescu et V. Varcolici.

Nouvelle méthode pour le dosage volumétrique du cuivre, de S. Minovici et Al. Ionescu.

Sur le chimisme des glycosuries diabétiques. — Contribution à l'étude des intoxications par le chlorure de baryum, de Al. Ionescu.

Reflections, de Th. H. Norton.

Un pli cacheté n° 310 a été déposé par M. René FABRE à la date du 9 mars 1922.

M. Kling présente à la Société le t. IV des *Méthodes d'expertises employées au Laboratoire municipal de Paris;* ce tome est consacré aux *Produits végétaux et dérivés*; il contient un chapitre relatif à la micrographie et un chapitre relatif à la théorie élémentaire des appareils utilisés en saccharimétrie.

M. Ch. Moureu présente à la Société un ouvrage, publié par notre collègue A. Ranc, intitulé *les Ingénieurs et la Guerre, la mobilisation technique et scientifique.*

Sur l'évolution des gaz dans le haut fourneau.

Dans une communication précédente à la Société (février 1921), M. Georges Chaudron avait indiqué le résultat de ses mesures sur les réactions réversibles de l'hydrogène (1) et de l'oxyde de carbone (2) sur les oxydes de fer. Il a montré que le diagramme résumant la mesure de ces équilibres permettait une interprétation de la succession des phénomènes chimiques s'effectuant dans le haut fourneau.

Il signale le travail de Matsubara (3) sur le même sujet.

Sur les homologues de la novocaïne.

MM. Fourneau et Puyal ont préparé quelques homologues de la novocaïne (aminobenzoyldiéthylaminoéthanol), en particulier les éthers aminobenzoylés du *diéthylaminopropanol*, d'un *diéthylaminobutanol* et d'un *diéthylaminopentanol*. Les aminoalcools correspondants s'obtiennent en faisant agir la diéthylamine sur les bromhydrines faciles à préparer quand on suit les indications de Read et Hook. Ces savants ont remarqué que l'eau de brome étendue fournit avec les carbures éthyléniques une forte proportion de bromhydrine à côté d'un peu de dibromure. Les carbures éthyléniques nécessaires à la préparation des bromhydrines ont été préparés par MM. Fourneau et Puyal en faisant passer les vapeurs d'alcool sur un granulé de terre d'infusoires (60 0/0) et d'argile (40 0/0) chauffé à environ 400°. Avec le butanol primaire on obtient presque exclusivement le butène symétrique; avec le pentanol (alcool amylique du commerce) on obtient surtout le méthyléthyléthylène alors que la déshydratation de ce même alcool par le chlorure de zinc fournit surtout le triméthyléthylène.

(1) Note aux *C. R.*, 24 juillet 1914.
(2) Note aux *C. R.*, 21 janvier 1921 et *Ann. de chimie*, septembre 1921.
(3) Matsubara (Kioto, Japon), *Mining and Metallurgy*, février 1921.

L'éthylméthyléthyléne est caractérisé par le fait qu'il fournit la stovaïne par traitements successifs par l'eau de brome, la diméthylamine et le chlorure de benzoyle.

Composition et analyse des verres de laboratoire.

Après avoir rappelé les difficultés qui se présentent dans l'analyse des verres, notamment des borosilicates, et insisté sur les causes d'erreur provenant de l'attaque des creusets de platine, conduisant à supposer que certains verres renferment de l'antimoine, M. Nicolardot montre que la composition des verres de France est celle d'excellents verres. L'un d'eux se classe en tête des autres verres; malheureusement sa haute teneur en silice, qui le rend très résistant, mais aussi très réfractaire, entraîne l'obligation impérieuse de lui faire subir un traitement thermique délicat pour éviter les conséquences fâcheuses (bris spontané) résultant d'un recuit insuffisant.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 17 FÉVRIER 1922.

Présidence de M. Seyewetz, *vice-président.*

Communication de M. Juillard *sur l'huile de colza d'hiver.*

Dans des recherches effectuées sur plusieurs huiles de colza d'hiver (cultivé en France dans les départements du Nord, de l'Ain, de la Savoie, récolte des années 1916-1920), M. Juillard a reconnu que ces huiles, saponifiées à froid par la potasse caustique alcoolique normale ajoutée en quantité théorique, par ex. 300 cc. pour 99 à 100 gr. d'huile, abandonnent la totalité de leur acide érucique sous la forme d'érucate de potasse en fines aiguilles; ce sel, jusqu'ici non préparé à l'état solide, fournit par décomposition avec un acide minéral dilué (HCl) l'acide érucique presque pur, 68 gr. à P. F. 31°. Dans les eaux alcooliques se trouve, à raison de 28 0/0, l'acide fluide (sel de potassium) composé surtout d'*acide linoléique*, $C^{18}H^{32}O^{2}$ (donnant le dérivé tétrabromé P. F. 114° et l'acide tétraoxystéarique de Hazard), et d'une certaine quan-

tité de ses dérivés hydrolysés, avec un peu d'acide oléique, très peu d'acide linolénique et d'acide érucique.

Ces résultats contrastent par leur netteté avec ceux obtenus par la méthode de Darby (sels de plomb-éther) où l'on n'obtient qu'un rendement médiocre de 25 à 30 0/0 en acide érucique assez impur, P. F. 25°, et un acide gras fluide à constitution plutôt incertaine à cause de la présence persistante de l'acide éruoique. Si l'on compare les quantités des deux acides obtenus : acide éruciquo et acide linoléique brut, on constate qu'il existe entre eux un rapport simple de 2 molécules du premier pour une molécule du second; d'autre part, l'huile de colza d'hiver possède aussi les propriétés physiques des corps définis : 1° point de solidification fixe situé à 0° (la prise a lieu par séjour prolongé en glace) au lieu de — 4° et — 6° donnés dans les traités; 2° l'huile solidifiée est ferme cristalline, en aiguilles groupées en étoiles ou sphéroïdes, fusibles à + 4°, + 5°; 3° enlin il y a concordance pour les observations relatives à l'indice de potasse, d'iode, de Helmer, composition centésimale, nature des élaïdines; ainsi tous oes faits permettent à M. Juillard de tirer la conclusion que l'huile de colza d'hiver est constituée essentiellement de trois glycérides cristallisables isomorphes, fusibles à + 4°, + 5°, répondant à la formule d'une diérucomonolinoléïne :

$$\left.\begin{matrix} 2(C^{22}H^{41}O^2) \\ C^{18}H^{31}O^2 \end{matrix}\right\} C^3H^5$$

de poids moléculaire 994, comprenant outre le glycéride mixte de cette formule une association des deux molécules triérucine et monoérucodilinoléïne où existe le même rapport érucique-linoléique 2 : 1 :

$$3(C^{22}H^{41}O^2) \Big\} C^3H^5 + \left.\begin{matrix} C^{22}H^{41}O^2 \\ 2(C^{18}H^{31}O^2) \end{matrix}\right\} C^3H^5$$

Des cas semblables d'oléomargarines à double molécule ont été déjà signalés par M. Juillard dans l'huile d'olive (*Bull. Soc. chim.*, 1909, p. 131).

M. I. Bay décrit un appareil de laboratoire pour la production d'hydrogène sulfuré en faisant agir l'acide chlorhydrique ordinaire sur le sulfure de sodium en solution aqueuse à 50 0/0.

Société chimique de France. — Section de Marseille.

SÉANCE DU 9 FÉVRIER 1922

Présidence de M. RIVALS, *président.*

Le procès-verbal de la précédente séance est lu et adopté.

La parole est donnée à M. KARL pour une conférence sur *la phosphorescence.*

Après un résumé des phénomènes et des lois de la phosphorescence, l'auteur fait un exposé de ses recherches et des démonstrations expérimentales sur la triboluminescence.

Un corps triboluminescent est constitué par un système binaire (diluant et triboluminogène), dans le cas le plus simple. Chaque système présente un optimum, qui ne correspond pas nécessairement à l'optimum de phosphorescence. Il semble que la triboluminescence est une propriété des corps cristallisés, ayant absorbé de la lumière.

Celle-ci peut être rendue visible sous l'influence de chocs, à condition que ceux-ci soient suffisants pour modifier l'équilibre de l'édifice moléculaire et produire la désagrégation des cristaux.

L'auteur utilise les chocs des molécules gazeuses, dans un tube spécial à électrodes extérieures, dans lequel il fait varier le degré de vide à l'aide d'une pompe pneumatique. Le tube est placé dans un champ magnétique, qui dévie vers l'extérieur les rayonnements corpusculaires α et β.

Grâce à ce dispositif, il a pu étudier les spectres de triboluminescence de certains systèmes, ainsi que le cas particulier des sels d'uranium.

Il propose de classer les phénomènes de phosphorescence en deux groupes : ceux qui se produisent sous l'action d'une cause excitatrice quelconque, sans qu'il y ait modification physique de la matière; (cas de la fluorescence, thermoluminescence, etc.) et la triboluminescence proprement dite, qui, après une durée d'excitation suffisante, donne lieu à la désagrégation des cristaux de telle sorte que ceux-ci ne sont plus capables d'émettre de lueurs, à moins qu'on ne les fasse recristalliser.

Ces études sont en cours.

Société chimique de France. — Section de Nancy.

SÉANCE DU 25 FÉVRIER.

Présents : MM. Benoit, Berton, Bonnet, Bourion, Courtot, Darmois, Guntz, Grumbach, Kleiner, Leclère, Lévy, Lonchambon, Minguin, Rosset, Bouyer, Travers, Vavon.

Renouvellement du Bureau.

Sont élus : MM. GUNTZ, *président*; BOURION, *vice-président*; COURTOT, *secrétaire-trésorier*.

Séance ordinaire.

Résumé des communications. — M. DARMOIS présente quelques résultats relatifs à l'action des acides sur le molybdo-malate d'ammoniaque. Ce composé est très sensible à l'action de quantités très faibles d'acides minéraux ; l'action peut être suivie au polarimètre. 1 gr. du composé dissous dans 50 cc. donne sous 2 dcm. une rotation égale à $+9°50'$ pour la raie verte du mercure. L'addition de quantités croissantes d'acide chlorhydrique fait décroître la rotation qui s'annule et tend vers $-25'$; 1/1000 HCl produit une diminution de $1°28'$. Les acides organiques donnent une diminution beaucoup plus faible et en rapport avec leur teneur en ions H. Le procédé peut servir à distinguer l'acide acétique d'un acide minéral. Exemple *a*) 1 gr. du corps est dissous dans 50 cc. de vinaigre, soit 57/1000 $C^2H^4O^2$, rotation $+8°51'$; *b*) à 1 gr. du corps, on ajoute 1,2/1000 SO^4H^2 (1 cc.), on complète à 50 cc. avec le vinaigre, rotation $6°27'$, soit un abaissement de $134'$ pour 1,2/1000 SO^4H^2 ; on peut ainsi déceler 1/1000 SO^4H^2 dans un litre de vinaigre.

M. TRAVERS : *Analyse de la cryolithe* : L'analyse de la cryolithe naturelle ou artificielle comporte un certain nombre de difficultés relatives au dosage du fluor, du sodium, de la silice libre ou combinée.

1. Dosage de F. — L'auteur a pu appliquer la méthode qu'il a précédemment décrite (*C. R.*, t. 173, p. 836). Le complexe cryoli-

thique est très stable et résiste en partie à la fusion alcaline et au traitement par $SO^4H^2 + SiO^2$, à 180° ; on le détruit complètement et rapidement par une fusion alcaline, *en présence de SiO^2*. En reprenant par l'eau, on a tout le fluor sous forme de fluorure alcalin, et *toute* l'alumine reste sur le filtre sous forme de silicoaluminate insoluble, très visible même quand on attaque seulement quelques milligrammes de cryolithe. (Cette réaction fournit un procédé sensible pour reconnaître des traces d'alumine.) Dans le filtrat du silicoaluminate, on dose F par le procédé déjà décrit. L'auteur précise les conditions de précision *absolue* du dosage, limitées par la solubilité de SiF^6K^2. Ce dernier est très faiblement soluble dans l'alcool à 95° ; à 17°, 100 cc. d'alcool dissolvent 1 mgr. SiF^6K^2 ; à la même température 100 cc. d'un mélange à volumes égaux d'alcool et de solution de KCl à 20 0/0 dissolvent 2 mgr. SiF^6K^2 ; on fera donc la précipitation en milieu alcoolique, à 50 0/0 avec une concentration en KCl de 10 0/0 environ. La correction peut d'ailleurs être déterminée avec précision sur le filtrat de SiF^6K^2, en utilisant le procédé colorimétrique de Steiger (*Am. chem. Soc.*, 1908, p. 219).

1. Dosage de Na. — La méthode de Lawrence Smith, la méthode à $SO^4H^2 + SiO^2$ sont difficiles à employer, en raison de l'attaque incomplète. En volatilisant F par fusion avec B^2O^3 (1) (poids égaux de cryolithe et de B^2O^3) reprenant par SO^4H^2 au 1/3, évaporant jusqu'à commencement de décomposition de l'acide, on détermine en premier lieu la silice; puis, après précipitation de l'alumine, on évapore à sec le filtrat, on volatilise B^2O^3 par l'alcool méthylique chloré; on chasse les sels ammoniacaux et on pèse SO^4Na^2.

M. Vavon fait une communication sur la vitesse de réaction dans les hydrogénations en présence de noir de platine. La réaction n'est pas du premier ordre : elle est la résultante d'une série de phénomènes simultanés ou successifs : *a*) Fatigue du platine au cours de l'opération; *b*) Approvisionnement de la particule laboratoire en hydrogène et corps à hydrogéner ; *c*) Réactions qui se font à la surface du platine ; *d*) Evacuation du produit formé de la surface du platine vers la masse du solvant.

Si l'un de ces phénomènes a une vitesse très petite, il peut imposer son allure à la réaction totale : souvent la vitesse de dis-

(1) Le procédé a été indiqué par Jannasch (*D. ch. G.*, 1899, p. 1672) pour la détermination de la silice en présence du fluor.

solution et de diffusion d'H règle le phénomène; on a alors une vitesse constante du début à la fin de l'opération. L'auteur donne des exemples de mélanges de 2 corps s'hydrogénant l'un après l'autre, le corps qui s'hydrogène le premier s'hydrogène lentement, le second rapidement. Ce fait en apparence paradoxal peut s'interpréter ainsi : le corps formé pendant la première partie de l'expérience quitte lentement la surface du platine gênant ainsi l'arrivée de l'hydrogène et des corps à hydrogéner — d'où vitesse globale faible — le corps formé pendant la 2e partie se diffuse rapidement.

MEMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 21. — Les états correspondants : les dérivés halogénés du benzène; par M. Maurice PRUD'HOMME.

(20.2.1922).

Les *états correspondants* de van der Waals donnent lieu à un système de référence tout particulier.

Si l'on dresse un tableau (1) des corps par groupes et par familles, groupe O (gaz rares) et groupe VII, familles de composés, tels que les hydracides halogénés, chlorures des métalloïdes du groupe V, chlorures des métaux du groupe IV, dérivés halogénés des hydrocarbures (méthane, éthane, benzène), etc..., on constate que le rapport $\frac{T_1}{T_c}$ de la température absolue d'ébullition, sons la pression d'une atmosphère, à la température critique absolue est sensiblement constant pour tous les membres d'un même groupe ou d'une même famille, mais varie avec le groupe ou la famille.

Par contre, dans les séries homologues, alcools, éthers, acides organiques, etc., ce rapport n'est pas constant, mais croit avec le poids moléculaire des substances.

I. — On considère parfois la température d'ébullition sous la pression ordinaire, comme un état correspondant pour tous les corps. Mais les *valeurs réduites* de la température absolue T, de

(1) *J. Ch. Phys.*, 1920, t. 18, p. 270 et *Ann. de Chimie*, 1921, p. 218.

la pression P en atmosphères et du volume ou de la densité D, T_c, P_c et D_c étant les constantes critiques, sont

$$\frac{T}{T_c}, \quad \frac{P}{P_c} \quad \text{et} \quad \frac{D}{D_c}$$

Il faudrait donc que pour tous les corps, dans le cas où P est égal à l'unité, $\frac{1}{P_c}$ et par conséquent P_c fût constant, ce qui n'a pas lieu généralement.

On se trouve donc, pour la pression atmosphérique, en présence d'une sorte d'état *pseudo-correspondant*, tenant peut-être à une situation privilégiée de la pression qui régit l'atmosphère de notre globe.

Nous n'avons rencontré qu'une seule famille de corps, pour lesquels les valeurs réduites de la température, de la pression et de la densité, ne diffèrent pas d'un terme à l'autre : c'est celle des dérivés halogénés du benzène :

	T_c	T_1	T_f	$T_1 : T_c$	$T_f : T_c$	P_c
C^6H^5Fl.....	559,6	358	201	0,640	0,359	44,62
C^6H^5Cl.....	633	405	228	0,639	0,360	44,64
C^6H^5Br.....	670	429	242	0,640	0,361	44,64
C^6H^5I.....	721	461	260	0,639	0,360	44,64

On voit que pour les quatre corps, on a :

$$\frac{T_1}{T_c} = 0,640$$

De la température d'ébullition à celle du point de fusion T_f, la tension de la vapeur diminue jusqu'à devenir nulle, si la vapeur est soustraite au voisinage du liquide. La tension de la vapeur au point de fusion, tension minima et égale à zéro, sera donc une pression correspondante. On trouve, en effet :

$$\frac{T_f}{T_c} = 0,360$$

Des deux relations précédentes, on déduit :

$$\frac{T_1}{T_c} + \frac{T_f}{T_c} = 1 \qquad T_1 + T_f = 1 \qquad \frac{T_f}{T_1} = \frac{32}{42}$$

II. — La pression critique des quatre corps est la même :

$$P_c = 44,63 \text{ atm.}$$

Il est facile de vérifier la quasi-identité des valeurs de la tension

de vapeur en millimètres de mercure (1), pour des valeurs réduites égales de la température. Dans le tableau suivant on a pris comme point de départ la température de 100° centig. pour le fluorobenzène.

	t	T	P
Fl	100°	373°	1175mm
Cl	149	422	1178
Br	173.6	444,6	1172
I	207,6	480,6	1173

III. — On a calculé les valeurs réduites des densités d : D_c pour les mêmes températures correspondantes que celles du tableau ci-dessus. Elles diffèrent peu l'une de l'autre et ont pour valeur moyenne 2,64. Les valeurs absolues des densités d sont celles qu'a obtenues expérimentalement S. Young (2).

Les températures au zéro absolu peuvent aussi évidemment être considérées comme des températures correspondantes. Les valeurs de la densité au zéro absolu D_o ont été calculées au moyen des formules du diamètre rectiligne de Cailletet et Mathias, déduites des données expérimentales de S. Young.

Le rapport $D_o : D_c$ doit être constant : il est pratiquement égal à 3,87 :

	d	D_c	$d : D_c$	D_o	$D_o : D_c$
Fl	0,9283	0,3541	2,62	1,370	3,87
Cl	0,9664	0,3654	2,64	1,411	3,86
Br	1,2864	0,4853	2,65	1,875	3,86
I	1,5438	0,5814	2,65	2,265	3,89

IV. — A cet ensemble de constantes relatives, on peut joindre comme constantes absolues, les valeurs de l'indice de réfraction à la température critique n_c et au zéro absolu n_o. Elles ont été calculées au moyen de la formule de Ph.-A. Guye :

$$M = 1,8 \frac{T_c}{P_c} \frac{n^2 + 2}{n^2 - 1} d \qquad (1)$$

dans laquelle on a fait successivement $d = D_c$ et $d = D_o$:

	n_c	n_o	$n_o : n_c$
Fl	1,1278	1,5595	1,38
Cl	1,1274	1,5527	1,37
Br	1,1282	1,5582	1,38
I	1,1274	1,5585	1,38

(1) LANDOLT'S, *Phys. Chem. Tabel*, 1912, p. 391.
(2) LANDOLT'S, p. 153.

Au moyen de la formule (1) j'ai établi la relation : (1)

$$M = A \frac{T_c}{P_c} D_c \tag{2}$$

où A est une constante, différente avec les séries de corps, mais voisine de 22. Pour les dérivés halogénés du benzène A = 21,65; mais $P_c = 44,63$ et $P_c : A = 2,06$. On aura donc :

$$D_c = 2,06 \frac{M}{T_c}$$

Le tableau suivant donne les valeurs de D_c observées ou calculées avec cette formule.

	M	D_c obs.	D_c calc.
Fl.....	96	0,354	0,353
Cl.....	112,5	0,365	0,366
Br.....	157	0,484	0,483
I.....	204	0,581	0,582

V. — En combinant la relation (2) et celle de Trouton sur la chaleur de vaporisation, W. Herz a établi la suivante (2) :

$$L = \frac{T_1}{T_c} \frac{P_c}{D_c}$$

qui se vérifie assez convenablement avec les dérivés halogénés du benzène. Comme $\frac{T_1}{T_c}$, ainsi que P_c, ont la même valeur pour ceux-ci, cette relation s'écrira plus simplement, A' étant une constante :

$$L = \frac{A'}{D_c}$$

En résumé, avec le système de mesures de relativité que constituent les valeurs réduites de la température, de la pression, et de la densité, les quatre dérivés halogénés du benzène ne se distinguent plus l'un de l'autre et les propriétés du fluor, du chlore, du brôme et de l'iode se trouvent complètement masquées dans leurs composés.

La relation (2) donne lieu à une représentation géométrique. Si l'on imagine un trièdre rectangle et que sur ses arêtes on porte à partir de l'origine des quantités égales à $\frac{A}{P_c}$, T_c et D_c,

(1) *J. Ch. Phys.*, 1913, t. 11, p. 590.
(2) *Zeits. f. Elektroch.*, 1919, p. 323.

on obtient un parallélipipède rectangle dont le volume représente le poids moléculaire M. Ce parallélipipède pourrait être considéré comme une quatrième dimension, c'est-à-dire comme un quatrième élément d'identification de la substance.

D'autres séries de corps semblent se comporter comme la famille des dérivés halogénés du benzène, mais des lacunes dans les valeurs expérimentales des tensions de vapeur ou des densités empêchent toute vérification complète.

N° 22. — Les catalyseurs et l'équilibre chimique; par M. J. CLARENS.

(7.3.1922.)

On considère comme un dogme indiscutable que l'introduction dans un système, d'un catalyseur ne peut modifier en rien l'équilibre du système.

Si je considère, par exemple, un système renfermant HCl, H^2O, O^2, Cl^2, à une température où les deux réactions inverses :

$$4\,HCl + O^2 = 2\,H^2O + 2\,Cl^2$$

et :

$$2\,H^2O + 2\,Cl^2 = 4\,HCl + O^2$$

sont possibles toutes deux, l'on aura atteint la composition limite et l'équilibre sera établi, lorsque la vitesse des deux réactions antagonistes sera devenue la même.

Un pareil système admet comme catalyseur le chlorure cuivrique (procédé Deacon). Si ce dernier ne modifie pas la composition de la phase gazeuse à laquelle il a été adjoint, c'est que son influence sur la vitesse de chaque réaction est la même.

L'étude expérimentale du système démontre le contraire.

Expériences. — En partant de systèmes ne renfermant que HCl et O^2 d'une part, ou Cl^2 et H^2O d'autre part et en ne les soumettant que pendant un temps très court à la température de réaction, les effets constatés après refroidissement ne seront sensiblement dus qu'à l'une ou l'autre, suivant le cas, des deux réactions étudiées.

Je fais passer les gaz dans des tubes de verre chauffés sur une grille dont je n'allume que quelques becs du côté de la sortie des gaz. Je ne dispose d'aucun procédé pour régler les températures et les évaluer. J'ai dû me borner à brancher sur le tuyau d'alimentation de la grille un manomètre à eau et je règle à la main l'arrivée du gaz de façon à maintenir la même pression pendant la

durée de l'expérience, les robinets des becs de la grille étant toujours ouverts de la même façon.

Je modifie la température en variant la pression du gaz, ou le nombre de becs allumés.

Dans le cas des mélanges d'acide chlorhydrique et d'oxygène, je fais barboter l'oxygène provenant d'une bombe dans une solution d'acide chlorhydrique fumant. Je peux ainsi obtenir un dégagement assez régulier. La chose a été plus compliquée pour le chlore. Je n'ai pu me procurer de bonbonne de chlore. J'ai dû le produire sur place. J'ai d'abord essayé d'un appareil de Kipp garni avec des fragments de chlorure de chaux comprimé, attaqués par HCl concentré. Le résultat a été mauvais. Les fragments glissent mal les uns sur les autres; il se produit des accrochages fréquents; le niveau de l'acide monte, puis la masse s'écroule dans l'acide : d'où variations brusques de la pression. J'ai obtenu de meilleurs résultats en faisant des comprimés cylindriques de chlorure de chaux dont je garnis un verre de lampe au-dessus de l'étranglement; l'extrémité supérieure du tube est fermée par un bouchon traversé par un tube à robinet qui donne passage au chlore. Le verre de lampe est plongé dans une éprouvette à pied remplie d'acide chlorhydrique. Dans ces conditions les risques d'accrochage sont supprimés.

Mes premières expériences ont été faites en utilisant la pierre ponce comme support du catalyseur. J'ai reconnu qu'elle agissait comme catalyseur et pour ne pas compliquer le problème, je l'ai remplacée par du verre pilé ou du coton de verre qui n'ont pas d'action propre.

1re Série d'expériences.

Un seul bec de la grille, le dernier, est allumé, la pression du gaz est d'environ $5^{cm},2$.

A) Courant de *chlore* qui a barboté dans deux laveurs à *eau* à la température du laboratoire.

a), à travers un tube garni *seulement de coton de verre* dans la région chauffée.

Les gaz à leur sortie de cette région traversent un tube de Will et Warrentrapp contenant de l'eau qui retiendra HCl formé, puis ils barbotent dans une lessive alcaline. A la fin de l'expérience, je déplace le chlore en dissolution dans l'eau du tube de Will et Warrentrapp, par un courant d'air et je le fais passer dans la lessive alcaline.

J'évalue HCl formé, par le nombre de centimètres cubes d'une

solution alcaline N/10 nécessaires pour saturer la solution acide du tube de Will et Warrentrapp.

Je titre iodométriquement l'hypochlorite formé par le chlore qui a traversé l'appareil : j'ai ainsi l'évaluation de ce chlore dans le nombre de centimètres cubes d'une solution N/10 d'hyposulfite nécessaires pour le titrage. On voit que les deux modes d'évaluation de HCl et de Cl^2 se correspondent.

Voici des résultats relatifs à des expériences en série : durée de chacune = 30 minutes.

1) Chlore passé....	242	$R = \frac{HCl \text{ formé}}{Cl^2 \text{ passé}} = 0.012$
HCl formé.....	3.0	
2) Chlore passé....	262	$R = 0.014$
HCl formé.....	3.6	
3) Chlore passé....	295	$R = 0.011$
HCl formé.....	3.4	

b) A travers un tube garni de *chlorure de cuivre* qui a déjà servi plusieurs fois pour des expériences analogues :

1) Chlore passé.....	449.2	$R = 0.04$
HCl formé.....	10.05	
2) Chlore passé.....	668	$R = 0.021$
HCl formé.....	13.95	
3) Chlore passé.....	143.8	$R = 0.039$
HCl formé.....	5.6	

On voit d'abord que le rendement dépend de la vitesse du courant gazeux. Donc, pour comparer les expériences (*b*) aux expériences (*a*) il faudrait augmenter les résultats R (1) et (2) et diminuer le résultat R (3) de (*b*). Une comparaison précise n'est donc pas possible, mais il est indiscutable que le catalyseur augmente très notablement les rendements.

On peut aussi prévoir un autre fait qui se détachera dans la suite : l'influence du catalyseur diminue à mesure que son emploi se prolonge. R de (3) *b* est à peu près égal à R de (1) *b* mais R (3) *b* correspondant à 143,8 de chlore doit être diminue pour être comparé à R (1) *b* correspondant à une vitesse de passage beaucoup plus grande.

B) Je répète les expériences dans les mêmes conditions en faisant circuler dans les mêmes tubes un courant *d'oxygène* chargé *d'acide chlorhydrique*.

A la sortie des tubes chauffés, les gaz traversent simplement un tube de Will et Warrentrapp garni d'une solution d'iodure de

potassium. Le chlore produit met en liberté une quantité équivalente d'iode et l'acide chlorhydrique se dissout dans la solution. Je titre l'iode par l'hyposulfite N/10, ce qui ne modifie pas l'acidité de la solution, puis l'acide chlorhydrique par la soude N/10. J'emploie les mêmes unités que plus haut. Durée des expériences = 20 minutes.

a) Tube garni dans la partie chauffée, de coton de *verre sans chlorure cuivrique.*

La réaction n'a pas lieu. Le liquide du tube de Will et Warrentrapp ne se colore pas sensiblement.

b) Tube *à chlorure de cuivre :*

1) HCl passé	14.9	$R = \frac{\text{Cl produit}}{\text{HCl passé}} = 0.86$
Chlore produit ..	12.9	
2) HCl passé	12.25	$R = 0.86$
Chlore produit ..	8.4	

De cette première série d'expériences on peut conclure :

Sur l'une des réactions l'influence du catalyseur s'est manifestée par une augmentation de rendement approximativement de 1 à 3, sur l'autre de 0 à 0,85 environ.

Deuxième série d'expériences.

Les 3 derniers becs de la grille sont allumés, mais la pression du gaz n'est que de $2^{cm},2$.

A) Mélange *chlore-vapeur d'eau.*

a) Tube *sans chlorure cuivrique* : Durée des expériences = 15 minutes. J'obtiens successivement :

1) Chlore passé	216	$R = 0.017$
HCl formé	3.6	
2) Chlore passé	311	$R = 0.013$
HCl formé	4.8	

b) Tube *à chlorure de cuivre.* Une partie du chlorure de cuivre a déjà servi. Mais j'y ai ajouté une certaine quantité de *sel neuf.* J'ai fait passer dans ce tube un courant de chlore humide pendant une demi-heure environ sans recueillir les gaz dégagés. Puis je les recueille pendant des périodes de 15 minutes :

1) Chlore passé	299	$R = 0.09$
HCl formé.....	27.45	
2) Chlore passé	550	$R = 0.047$
HCl formé	26	

Interruption d'une heure environ pendant laquelle circule toujours le courant de chlore humide. Je reprends ensuite toujours pour 15 minutes :

3) Chlore passé	282	R = 0.036
HCl formé	10.3	
4) Chlore passé	285	R = 0.018
HCl formé	5.3	
5) Chlore passé	269.5	R = 0.02
HCl formé	5.2	

On voit ici très nettement d'une expérience à l'autre, l'usure du catalyseur. Le chlorure de cuivre neuf catalyse activement la réaction puis il devient sans effet parce que, évidemment, il ne trouve pas dans le système qui lui est soumis, des conditions de régénération au moins partielle, de son état primitif. On va voir qu'il n'en est pas de même dans le cas suivant :

B) Mélange *HCl et oxygène*. Mêmes conditions de température et de durée pour les expériences (15 minutes).

a) Tube *sans chlorure cuivrique*. Il n'y a sensiblement pas de réaction. L'iodure de potassium dans lequel barbote le courant gazeux à la sortie du tube chauffé, se colore à peine en jaune.

b) Tube *à chlorure de cuivre* :

1) HCl passé	25.95	R = 0.85
Chlore formé.....	22.05	
2) HCl passé	22.7	R = 0.82
Chlore formé.....	18.7	
3) HCl passé.....	20.45	R = 0.82
Chlore formé.....	3.65	
4) HCl passé.....	21.9	R = 0.81
Chlore formé.....	4.2	

Donc, même conclusion que pour la série précédente, au sujet de l'inégalité de l'influence du catalyseur sur les deux réactions, mais plus nette encore puisque l'influence du catalyseur très grande sur l'une des réactions est sensiblement nulle sur l'autre, lorsque le régime permanent est établi.

De plus, on voit nettement que l'action d'un catalyseur peut être quelque chose de variable avec la durée de service du catalyseur : ici, il s'use très rapidement dans le cas de l'une des réactions et semble ne pas s'user pour l'autre. (Je n'ai jamais trouvé de rendement inférieur à 0,75, dans nos expériences.) Il est évident qu'il peut y avoir tous les intermédiaires.

Il est aussi à prévoir que cette usure plus ou moins rapide peut dépendre de la *composition du mélange* qui agit sur le catalyseur. Dans cet ordre d'idées, j'ai fait succéder sur le catalyseur le mélange chlore-vapeur d'eau au mélange oxygène-acide chlorhydrique. Je rappelle que, avant l'action du mélange $HCl-O^2$ le rendement obtenu sur le mélange $Cl-H^2O$ était de 0,02 avec une vitesse de passage de 209 pour le chlore, pour 15 minutes.

Les nouveaux rendements obtenus sont successivement, pour 15 minutes :

1) Chlore passé	517	R = 0.02
HCl formé.....	10.15	
2) Chlore passé	841.1	R = 0.017
HCl formé.....	14.9	
3) Chlore passé	376	R = 0.021
HCl formé	7.85	

Il semble que l'action du mélange $HCl-O^2$, ait mis le catalyseur en meilleure forme pour agir sur le mélange $Cl-H^2O$: en effet, un rendement de 0,02 pour une vitesse de 517 est bien supérieur au même rendement pour une vitesse de 209; de plus, l'expérience (3) malgré la nouvelle usure du catalyseur donne encore un rendement de 0,021 pour une vitesse 316 supérieure encore à 209.

De même, il est probable que la température doit influer elle aussi sur l'activité du catalyseur et son usure.

Dans les deux séries d'expériences relatées, l'oxydation de l'acide chlorhydrique ne se fait pas en l'absence du catalyseur. Voici donc pour terminer une *troisième série* dans des conditions telles que cette oxydation a lieu sans catalyseur. J'ai modifié légèrement le mode opératoire jusqu'ici employé : les deux tubes avec et sans chlorure de cuivre sont simultanément chauffés sur la même grille dans une gouttière à deux places; ils sont garnis d'une façon identique de fragments de verre, mais l'un des tubes renferme du chlorure de cuivre sur une petite longueur correspondant aux trois derniers becs de la grille. Ceux-ci brûleront à plein débit. Les autres becs sont aussi allumés mais en flamme éclairante et de telle façon que le haut de la flamme ne touche pas la gouttière. De cette façon, les gaz arrivent déjà chauds dans la partie fortement chauffée et la température de cette région est augmentée d'autant.

D'autre part, nous avons vu qu'une faible élévation de température ne suffit pas à produire, sans catalyseur, une des réactions et ne donne qu'un très faible rendement pour l'autre : nous pou-

vons donc admettre que la composition du mélange gazeux n'est pas modifiée par son passage dans la région antérieure du tube, à température relativement basse.

Voici des résultats de cette troisième série : Pression du gaz $= 2^{cm},2$.

A) Pour le *chlore humide*. Durée des expériences = 20 minutes.

a) Dans le tube *sans chlorure de cuivre* :

1) Chlore passé	248	R = 0.021
HCl formé	5.2	
2) Chlore passé	165	R = 0.022
HCl formé	3.7	

b) Dans le tube *à chlorure de cuivre* (usagé) :

1) Chlore passé	196	R = 0.025
HCl formé	4.9	
2) Chlore passé	225	R = 0.017
HCl formé	3.95	

B) Pour le mélange, *acide chlorhydrique-oxygène*. Durée des expériences = 15 minutes.

a) Dans le tube *sans chlorure de cuivre* :

1) HCl passé.....	10.7	R = 0.45
Chlore formé.....	4.85	
2) HCl passé.....	15.25	R = 0.41
Chlore formé.....	6.3	

b) Dans le tube *à chlorure de cuivre* :

HCl passé.....	21.1	R = 0.81
Chlore formé	19.6	

Le catalyseur, *sans action* sur l'une des réactions, *double* approximativement le rendement de l'autre.

Je crois donc pouvoir conclure : *les actions du catalyseur sur chacune des réactions inverses dont le jeu détermine l'équilibre, sont différentes.*

D'ailleurs, à ma connaissance du moins, il n'existe pas de démonstration expérimentale de l'égalité de l'action du catalyseur sur les deux réactions inverses, toujours donnée comme une conséquence nécessaire des principes de la thermodynamique.

N'ayant pas la prétention de mettre en doute lesdits principes, reste à discuter la légitimité de la filiation généralement acceptée.

Le raisonnement est le suivant :

Considérons un système supposé modifiable par un catalyseur, puis introduisons et enlevons ce catalyseur, ce qui est possible sans dépense de travail. Le renversement alternatif de la réaction créera des sources de chaleur et de froid qui pourront indéfiniment actionner un moteur thermique et, par suite, réaliser le mouvement perpétuel ce qui est impossible.

Pour rendre sensibles les defauts de ce raisonnement il suffit de l'appliquer sans modification à la démonstration d'une proposition visiblement erronée : « Il n'est pas possible que l'introduction dans une masse de vapeur d'eau saturée, d'une solution saline modifie l'état d'équilibre de cette vapeur : en effet, introduisons et enlevons cette solution, par de simples mouvements horizontaux, ce qui ne produit pas de dépense de travail. Le renversement alternatif..., etc... »

L'enlèvement puis la réintroduction du catalyseur ou de la solution saline ne produisent en réalité *aucun renversement*. On peut remplacer avantageusement les mouvements horizontaux ci-dessus en imaginant une cloison qui isole ou non une partie du système : il est évident que si le système est en équilibre sans la cloison il sera encore en équilibre avec la cloison : bien plus, les conditions d'equilibre de la partie isolée seront, en général, élargies.

Si je considère de la vapeur d'eau en présence d'eau, à une température donnée l'équilibre n'est possible que sous une pression déterminée. Si, par ma cloison, j'isole la phase liquide, l'equilibre de la phase gazeuse n'est pas troublé ; il devient même possible à la même température, pour toute valeur de la pression inférieure à la valeur primitive.

Le raisonnement ci-dessus n'a rien de commun avec le problème que je restreindrai pour plus de précision, au cas actuel. Je considère un système gazeux renfermant HCl, O^2, Cl^2, H^2O, en équilibre à une température où les composants du système peuvent réagir effectivement les uns sur les autres. Je ramène brusquement le système à une température suffisamment basse pour l'immobiliser et je détermine sa composition.

Dans le même système, à la même température de réaction, j'introduis du chlorure cuivrique. L'état permanent établi, je refroidis brusquement encore la phase gazeuse qui surnage ce qui reste du catalyseur et je détermine sa composition.

Il n'y a aucune raison pour que les résultats soient les mêmes que ceux de la première détermination.

En introduisant dans le premier système du chlorure cuivrique, je crée un nouveau système tout à fait différent, car le chlorure

cuivrique devient quelque chose : il peut dégager du chlore, il peut absorber de l'oxygène, il peut donner plusieurs phases : chlorure cuivrique, chlorure cuivreux, oxyde cuivrique, oxyde cuivreux, oxychlorures. Le système que nous créons ne ressemble en rien au premier. Quelle raison y a-t-il pour que la composition de la phase gazeuse soit identique dans les deux systèmes?

Conclusion : *Il n'y a aucune raison pour qu'un catalyseur modifie également la vitesse de deux réactions inverses.*

N° 23. — Conditions de formation et de stabilité du carbamate d'ammoniaque ; par MM. C. MATIGNON et M. FRÉJACQUES.

(15.2.1922)

Le carbamate d'ammoniaque joue un rôle important comme intermédiaire dans le problème de la transformation de l'ammoniaque en urée. En vue de préciser les conditions de cette transformation, nous avons d'abord examiné les conditions de formation et de stabilité du carbamate. Tel est l'objet de ce premier mémoire.

Préparation du carbamate d'ammoniaque.

Le carbamate se prépare facilement en envoyant dans un récipient bien refroidi un mélange à proportion convenable des deux gaz carbonique et ammoniac.

Les deux gaz se combinent en dégageant une quantité de chaleur considérable de $39^{cal}0$, comme l'un de nous l'a déterminé (1).

$$CO^2 \text{ gaz} + 2NH^3 \text{ gaz} = CO^2.2NH^3 \text{ sol.} + 39^{Cal},0$$

D'autre part, le carbamate a, dès la température ordinaire, comme nous le verrons plus loin, une pression de dissociation qui n'est pas négligeable, par exemple de 62 mm. de mercure à la température de 20° et qui augmente rapidement avec la température. Il en résulte nécessairement que le carbamate se formera dans les régions les plus froides du récipient, c'est-à-dire sur les parois refroidies. Si l'on place à l'intérieur de ce récipient un serpentin refroidi, c'est à la surface de ce serpentin que s'accumulera le sel ammoniacal, le principe de la paroi froide s'appliquant exactement de la même façon aux phénomènes de dissociation et à la vaporisation. En fait, il se forme, sur toutes les surfaces froides, un dépôt fortement adhérent dont l'épaisseur va croissant, cette

(1) C. Matignon, *Ann. Chim. Phys.* (8), 1908, t. 14, p. 24.

croûte rend de plus en plus difficile les échanges calorifiques entre l'eau froide du serpentin et les corps réagissants et par suite la vitesse de combinaison se ralentit.

On pourrait activer cette vitesse en multipliant dans le récipient de réaction les surfaces refroidissantes et en les rapprochant suffisamment pour limiter les épaisseurs de sel.

La préparation du carbamate d'ammoniaque à partir de ses constituants présente donc deux inconvénients : 1° Formation d'une croûte adhérant fortement aux parties refroidies et difficile à détacher. 2° Isolement thermique des corps réagissants par suite de la couche saline non conductrice adhérente aux parties froides. On peut tourner ces difficultés en opérant comme l'un de nous l'a déjà fait. Au lieu d'envoyer simultanément les deux gaz dans un même récipient, on opère avec le gaz ammoniac préalablement liquéfié dans lequel on fait arriver le gaz carbonique, la combinaison a lieu toujours, même aux températures inférieures au point d'ébullition de l'ammoniaque liquide, et le sel se dépose alors progressivement au sein du liquide, en petites lamelles isolées brillantes.

La chaleur dégagée est alors diminuée de la chaleur de vaporisation des deux molécules d'ammoniaque, c'est-à-dire d'un nombre voisin de 9 cal., ce qui ramène à 30 cal. la chaleur de réaction, valeur encore élevée, ce qui entraîne la nécessité de refroidir quand même les corps réagissants, mais on a l'avantage énorme d'éviter la croûte qui se forme toujours à partir des deux gaz et qui finit par arrêter la combinaison.

Le carbamate préparé soit avec l'ammoniaque liquide, soit avec les deux gaz (gaz ammoniac et gaz carbonique desséchés respectivement par leur passage sur du sodium en poudre (1) et du chlorure de calcium anhydre), est un produit toujours pur. Différents échantillons ont donné à l'analyse les nombres suivants pour la teneur eu azote :

	Trouvé.			
Calculé.	I.	II.	III.	IV.
35.89	35.82	35.75	35.62	35.9

Dissociation du carbamate d'ammoniaque.

L'étude de la dissociation du carbamate a été faite au-dessous de 100° par Naumann (2), puis par Hortsmann (3) et, en dernier

(1) C. Matignon, *Bull. Soc. chim.* (4), 1908, t. 3, p. 353.
(2) Naumann, *Ann. Chem. u. Pharm.*, 1871, t. 160, p. 15.
(3) Hortsmann, *Ann. Chem. u. Pharm.*, 1877, t. 187, p.

lieu, par Isambert (1). Engel et Moitessier (2) ont effectué depuis quelques déterminations de tension à la température ordinaire et MM. Fichter et Becker (3) ont déterminé, au moins approximativement, cette même tension aux températures de 130 et 133°.

Voici les tensions, mesurées par Naumaun et exprimées en millimètres de mercure :

T.	P.	T.	P.
	mm		
— 15°	2,6	»	»
5	7,5	30°	124mm
0	12,4	40	248
2	15,7	50	470
6	22,0	55	600
10	29,8	60	770
20	62,0	»	»

Les tensions mesurées par Isambert sont un peu plus élevées que celles de Naumann :

T.	P.	T.	P.
37°8	252mm	59°5	871mm
46,9	435	60,4	918
49,6	500	65,1	1206
53,0	601	67,6	1372
55,6	684	»	»

Les mesures de Hortsmann confirment celles de Naumann. Enfin, les quelques déterminations effectuées par Engel et Moitessier ont conduit également à des pressions très voisines des pressions indiquées par Naumann.

Dans le but de préciser ces données, qui nous étaient utiles pour la suite de notre travail, nous avons effectué des mesures de tension de dissociation du système à des températures où la tension atteint plusieurs atmosphères. Nous avons reconnu également que les valeurs obtenues par nous se reliaient d'une façon remarquable à celles de Naumann, nous ne considérerons donc désormais que ces dernières.

En utilisant les pressions mesurées, à 0°, 30° et 60° pour déterminer les coefficients de l'équation d'équilibre, nous avons trouvé :

$$\log p = -\frac{3,635}{T} - 7,045 \log T + 28,692 \qquad (1)$$

(1) Isambert, *C. R.*, 1881, t. **92**, p. 919 et t. **93**, p. 731.
(2) Engel et Moitessier, *C. R.*, 1881, t. **93**, p. 595 et 899.
(3) Fichter et Becker, *D. ch. G.*, 1911, t. **44**, p. 3473.

les pressions étant mesurées en prenant comme unité la pression atmosphérique.

Une deuxième formule a été obtenue en mettant en œuvre les pressions correspondant aux températures — 15°, 10° et 50°.

$$\log p = -\frac{4,821}{T} - 15,4 \log T - 53,3586 \qquad (2)$$

Le carbamate utilisé dans nos essais était préparé surtout par l'action réciproque des gaz carbonique et ammoniac desséchés.

Pour mesurer la pression de dissociation, le carbamate est placé dans un récipient en verre cylindrique, R, vertical, fermé à

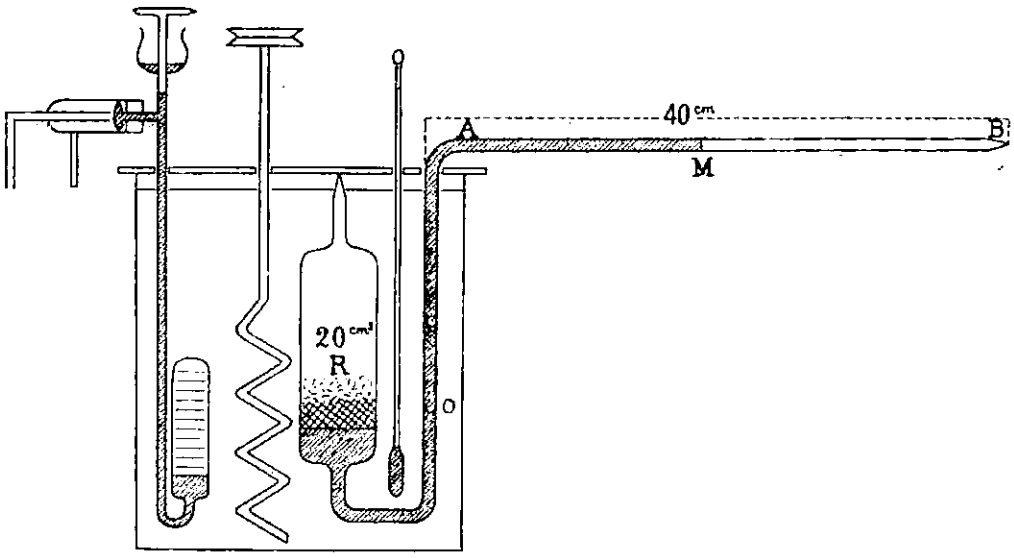


Fig. 1.

sa partie supérieure et prolongé à sa partie inférieure par un tube trois fois recourbé et terminé par une partie horizontale AB formant un manomètre à air comprimé. Le carbamate repose sur le mercure qui va du fond du récipient jusqu'à la branche manométrique horizontale (*fig.* 1).

La partie manométrique émerge seule du bain, à température constante, dans lequel plonge tout l'ensemble du système.

Le bain est constitué par un récipient rempli d'huile dont on maintient fixe la température par une agitation mécanique bien régulière et un thermorégulateur à toluène en relation avec l'arrivée du gaz de chauffage.

Voici comment on procède pour une expérience :

Le récipient en verre qui doit contenir le carbamate est d'abord rempli d'une certaine quantité de mercure, qu'on amène par une

inclinaison convenable de l'appareil jusque dans la branche manométrique en un point qui constituera la division 0, On ferme à la lampe l'extrémité du tube manométrique en notant soigneusement la pression et la température de l'air ainsi isolé dans ce tube. On ajoute maintenant le carbamate dans le récipient, on étire ce dernier à son extrémité supérieure pour en faciliter ultérieurement la fermeture, et on porte l'ensemble à une température d'environ 63°, en vue de dissocier une partie suffisante de carbamate pour chasser tout l'air du récipient et le remplacer par les gaz résultant de la décomposition. On ferme alors le récipient par un trait de chalumeau.

On élève maintenant la température du bain, jusqu'à la température de l'expérience et on la maintient constante en attendant que la colonne manométrique n'éprouve plus aucun déplacement. On note la division correspondante du manomètre.

Quand toutes les expériences sont terminées, on étudie le calibrage de la branche manométrique par des remplissages de mercure et des pesées correspondantes. On obtient ainsi avec précision le volume de l'air initial correspondant à la division 0 et les volumes de l'air au moment de la réalisation des pressions d'équilibre.

En tenant compte de la différence de niveau du mercure dans le récipient et dans le manomètre, des températures du tube manométrique au moment des lectures, on possède tous les éléments pour le calcul des pressions.

La division du tube manométrique peut être arbitraire, cette division n'intervenant que pour fixer des points déterminés sur la colonne.

Voici, par exemple, les conditions d'une expérience effectuée à 81°.

Temps.	T du bain.	Division du manomètre.
2 heures.....	63°	»
4 heures.....	80	43
4 h. 30 m.....	81	44,1
5 heures.....	81	44,3
5 h. 30 m.....	81	44,55
6 h. 30 m.....	81	44,6
7 h. 30 m.....	81	44,6

L'extrémité du manomètre à air avait d'abord été fermée à la température de 14° et sous la pression de 756 mm., le mercure occupait alors la division prise comme 0.

Les poids de mercure correspondant aux volumes pris par l'air du manomètre aux divisions 0 et 44,6 sont de $21^{gr},683$ et $6^{gr},998$. La température de la branche manométrique au moment de l'équilibre était encore de 14°.

En appliquant la loi de Mariotte, on en déduit quela pression x à l'intérieur du manomètre au moment de l'équilibre est donnée en atmosphères par la formule :

$$\frac{x \times 760}{756} = \frac{21,683}{6,998}$$

d'où $x = 3,08$ atm.

D'autre part, le niveau du mercure dans le récipient de décomposition est à 8 centimètres au-dessous de l'axe du tube manométrique. La pression de dissociation est donc égale à la pression de l'air manométrique augmentée de la pression formée par la colonne de mercure de 8 centimètres.

Les densités du mercure à 0° et à 81° sont respectivement 13,6 et 13,4, par suite la pression additionnelle est égale en atm. à :

$$\frac{8 \times 13,4}{13,6 \times 760} = 0^{atm},10 \text{ (1)}$$

La pression de dissociation du carbamate d'ammoniaque à 81° est donc égale à $3^{atm}18$.

Les formules de l'équilibre (1) et (2) permettent de calculer à 81° les pressions 2,92 et 3,11. La constance de la pression d'équilibre montre qu'à cette température la transformation du carbamate en urée n'a pas encore lieu.

Une deuxième expérience effectuée à 93° nous a donné rapidement l'équilibre :

Temps.	Température.	Division.
3 heures	64°	»
3 h. 40 m	90	39,4
3 h. 55 m	93	42,0
5 heures	93	42,1
6 h. 15 m	93	42,1
6 h. 45 m	93	42,1

La pression d'équilibre a été trouvée égale à $5^{atm}20$, toutes corrections faites.

Les formules (1) et (2) donnent respectivement à 93°, $4^{atm}91$, et $5^{atm}11$.

(1) Ce terme correctif de $0^{atm},10$ avait été omis lors des calculs établissant les résultats communiqués antérieurement (*C. R.*, 1920, t. 170, p. 463).

La concordance entre les pressions mesurées et extrapolées d'après les données de Naumann est remarquable.

La formule (2) fournit d'ailleurs la meilleure concordance.

Chaleur de formation du carbamate. — Nous pouvons maintenant à partir des formules de l'équilibre calculer la chaleur de formation du carbamate d'ammoniaque :

$$CO^2 + 2NH^3 = CO^2 2NH^3$$

Nous avons :

$$p_{CO^2} \times p^2_{NH^3} = K$$

ou encore en appelant p la pression totale :

$$\frac{p}{3} \times \left(\frac{2p}{3}\right)^2 = K$$

$$p^3 = \frac{3^3 K}{2^2}$$

par suite :

$$\log K = 3 \log P + \log \frac{2^2}{3^3}$$

Il résulte de cette relation que nous devrons multiplier par 3 les coefficients des termes de log p pour obtenir log K.

$$\log K = -\frac{4,821 \times 3}{T} - 15,4 \times 3 \log T + C^{te}$$

La chaleur de réaction à la température T est donnée par la formule :

$$Q = -A \times 4,57 + 2B \times T$$

dans laquelle A et B sont les coefficients des termes en $\frac{I}{T}$ et log T, dans l'expression du logarithme de la constante d'équilibre K. A la température ordinaire, c'est-à-dire au voisinage de 300° absolus, nous aurons :

$$Q = 4,821 \times 3 \times 4,57 - 15,4 \times 3 + 300$$

$$Q = 38433 \text{ cal.} \quad \text{ou} \quad 38^{Cal},4$$

Les mêmes calculs effectués à partir de la première formule nous donneraient :

$$Q = 37^{Cal},2, \text{ soit donc une moyenne de } 37^{Cal},8$$

L'un de nous (1) qui a autrefois déterminé expérimentalement

(1) C. Matignon, *Ann. Chim. Phys.* (8), 1908, t. 14, p. 26.

cette même chaleur, a trouvé $39^{cal},0$ à pression constante, soit $37^{cal},5$ à volume constant.

Ici encore, la valeur expérimentale s'accorde parfaitement avec les valeurs déduites de l'étude expérimentale de l'équilibre.

Application de la formule de Nernst. — Il peut être intéressant de calculer *à priori* ce que donnerait l'application de la formule théorique de l'équilibre en tenant compte de la modification apportée par Nernst.

$$CO^2 \text{ gaz} + 2NH^3 \text{ gaz} = CO^2.2NH^3 \text{ sol.} + 37^{Cal},5$$

On a :

$$\log p_{CO^2} \times p^2_{NH^3} = -\frac{37500}{4,57\,T} + 1,75 \times 3 \log T + 3,2 + 3,3 \times 2$$

3,2 et 3,3 sont les constantes chimiques respectives des gaz CO^2 et NH^3.

Si nous introduisons dans cette formule la pression totale expérimentale p, nous obtenons :

$$\log \frac{p}{2} \times \left(\frac{2p}{3}\right)^2 = \log p^3 + \log \frac{2^2}{3^3} = 3 \log p + \log \frac{2^2}{3^3}$$

d'où l'on déduit :

$$\log p = -\frac{37,500}{4,57 \times 3\,T} + 1,75 \log T + \frac{9,8}{3} - \frac{1}{3} \log \frac{2^2}{3^3}$$

$$\log p = -\frac{2735}{T} + 1,75 \log T + 3,54$$

Appliquons cette formule simplifiée aux températures de 0° 60°, 81° et 93°, nous obtenons les valeurs suivantes :

t.	T.	P calculé en atm. atm	P calculé en mm	P mesuré.	R.
0°	273°	0,006	$4^{mm},5$	$12^{mm},4$	2,7
60	333	0,55	418^{mm}	770^{mm}	1,8
81	354	1,9	»	$3^{atm},18$	1,6
93	366	3,5	»	$5^{atm},20$	1,5

La dernière colonne R donne le rapport de la pression mesurée à la pression calculée. La formule complète de l'équilibre fournit donc pour la pression des valeurs beaucoup trop faibles. Le rapport de la pression réelle à la pression calculée diminue quand la température augmente, il n'est pas constant. Il ne suffirait donc pas de modifier la constante de la formule théorique pour obtenir avec celle-ci des valeurs uniformément concordantes.

Pressions de dissociation du carbamate. — La formule expérimentale qui s'accorde le mieux avec nos expériences :

$$\log p = -\frac{4,821}{T} - 15,4 \log T + 53,3586$$

nous a permis de calculer les pressions de dissociation à différentes températures.

Voici quelques-unes de ces valeurs :

Température.	Pression atm
100°	6,04
120	14,6
130	20,8
140	28,9
145	33,8
150	39,4

MM. Fichter et Becker, dans le mémoire cité, ont indiqué

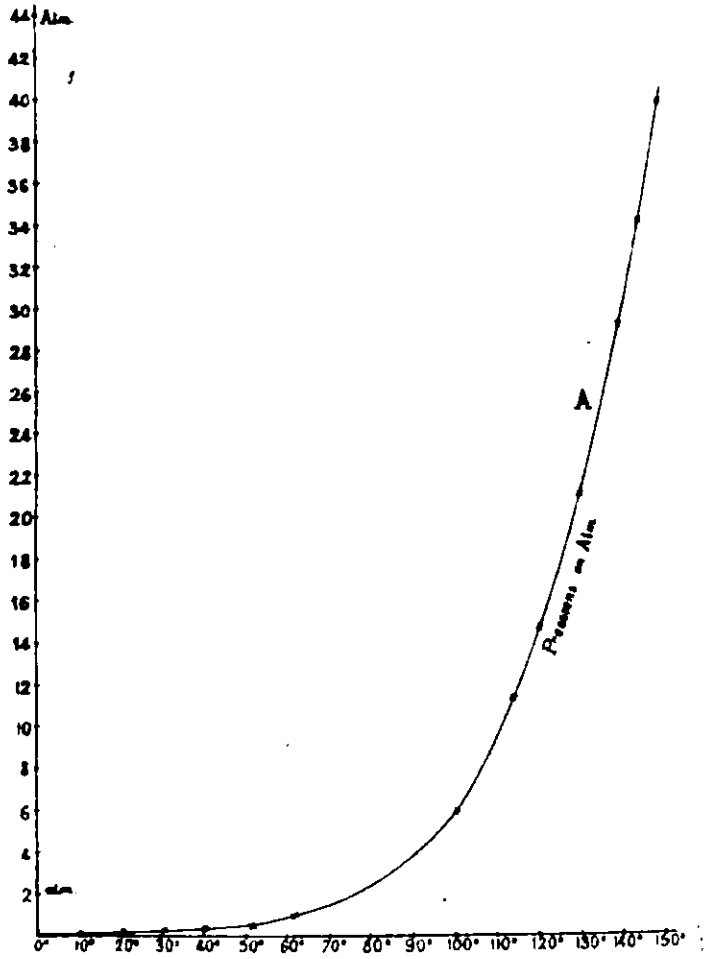


Fig. 2.

comme valeurs approchées, pour la tension de dissociation du

carbamate 36,6 à 36,9 atm. à 130° et 41 atm. à 133°. Ces pressions sont certainement beaucoup trop élevées, elles ont été obtenues dans des conditions où le carbamate se décomposait déjà en urée et eau, c'est du moins la seule explication plausible de ces écarts.

La figure 2 donne les tensions de dissociation du carbamate d'ammoniaque calculées d'après la formule :

$$\log p = -\frac{4,821}{T} - 15,4\ T + 53,3586$$

et exprimées en atmosphères.

N° 24. — Sur l'analyse du peroxyde d'azote liquide; par M. A. SANFOURCHE.

(10.3.1922)

Le peroxyde d'azote liquide, tel qu'on l'obtient industriellement, peut contenir, en dehors du constituant principal NO^2 (en majeure partie polymérisé en N^2O^4), de l'anhydride azoteux et de l'acide nitrique. L'anhydride azoteux est susceptible de se produire en même temps que le peroxyde d'azote dans la plupart des réactions donnant naissance à ce dernier, soit qu'on oxyde NO, soit qu'on réduise NO^3H. On pourrait s'en débarrasser par insufflation d'oxygène ou évaporation fractionnée, mais il y a parfois intérêt à en conserver une partie pour diverses applications : tel est l'emploi du peroxyde d'azote comme comburant dans les explosifs pour bombes d'avion ; le peroxyde pur, se congelant à — 9°,6, risquerait de passer à l'état solide par temps froid et aux grandes altitudes. On le maintient à l'état liquide en y laissant une certaine proportion d'anhydride azoteux; par ce moyen, on pourrait théoriquement abaisser le point de solidification jusqu'à — 112°, température eutectique du mélange N^2O^3-N^2O^4 (1). En réalité, on ne va pas au delà de 10 0/0 N^2O^3, ce qui suffit pour assurer la permanence de l'état liquide dans toutes les conditions d'emploi.

L'acide nitrique provient des matières premières de la fabrication dans le cas du produit brut, ou de l'action de l'humidité quand il s'agit d'un produit purifié. La proportion en est toujours inférieure à 1 0/0 dans celui-ci, tandis qu'elle peut s'élever jusqu'à 4 ou 5 0/0 dans celui-là.

(1). Wittorff, *Zeit. an. Ch.*, 1904, t. 41, p. 85, et *J. Soc. phys., chim. Russe*, 1904, t. 36, p. 857.

Les seules difficultés rencontrées dans l'analyse du peroxyde d'azote sont d'ordre pratique et proviennent de la volatilité du produit, qui peut altérer sa composition, et de sa tendance à réagir avec l'humidité de l'air, qui risque d'augmenter sa teneur en acide nitrique. Il est donc important d'éviter tous transvasements, prélèvements à la pipette, mesures à la burette, ce qui a été réalisé au moyen des dispositifs ci-après :

Prélèvement de l'échantillon. — Le prélèvement a lieu dans un laveur de Durand, dont l'extrémité extérieure du tube central a été étirée en pointe. Le flacon rigoureusement sec étant placé dans un seau rempli de glace, cette extrémité est reliée à un tube de verre plongeant dans le récipient à peroxyde, et on aspire par la tubulure opposée, jusqu'à ce que l'on ait prélevé la quantité voulue. Le flacon doit, à partir de ce moment, être conservé constamment dans la glace. Si l'analyse doit s'effectuer tout de suite, on pourra obturer l'extrémité des tubes au moyen de joints de caoutchouc munis de baguettes de verre; si elle doit être différée, il sera nécessaire de les sceller, à moins qu'on n'y ait préalablement soudé des robinets qu'il suffira de fermer.

Dosage de l'acide nitrique. — On se base sur la différence de volatilité de l'acide nitrique et des autres constituants, en éliminant ceux-ci par évaporation; on ne peut cependant opérer au point d'ébullition du peroxyde, car il n'est complètement chassé que vers 30°, et à cette température l'acide nitrique est déjà vaporisé et surtout entrainé. Au contraire, l'évaporation à basse température ne présente pas cette cause d'erreur. On opère dans un Cloez, ou mieux dans un tube barboteur de forme cylindrique (genre tube à condensation), dont le tube central doit arriver aussi près que possible du fond, afin d'assurer le barbotage jusqu'à la fin. Il est jaugé à 10 cc³ et marqué d'un trait à l'acide fluorhydrique au niveau supérieur du ménisque, le peroxyde ne permettant pas d'apercevoir le niveau inférieur.

Pour le remplir, on insuffle de l'air sec dans le flacon de Durand contenant l'échantillon, de manière à produire par l'extrémité effilée du tube central un jet de peroxyde dont on perd les premières portions, puis, sans s'interrompre, on introduit cette pointe dans l'extrémité du tube central du barboteur, que l'on remplit jusqu'au trait. Il est alors placé dans un tube de Dewar et entouré de glace, puis on y fait passer un courant d'air parfaitement desséché, à la vitesse de 3 ou 4 bulles par seconde, jusqu'à ce que tout le peroxyde soit évaporé, ce qui demande environ 4 heures. Il reste l'acide nitrique sous forme de quelques gouttes

incolores ou jaunâtres qui, réchauffées dans la main, ne doivent pas laisser dégager trace de vapeurs nitreuses, même en regardant le tube suivant l'axe.

Ce résidu est repris par l'eau et titré avec la soude normale. Soit n le nombre de cc. de soude employée; la densité du peroxyde d'azote étant 1,5 à 0° (la présence de N^2O^3 ne la modifie pas sensiblement), l'acide nitrique en poids pour cent est donné par :

$$\frac{n \times 0{,}063 \times 100}{10 \times 1{,}5} = 0{,}42\,n = a\,0/0$$

On obtiendrait une plus grande précision en pesant le tube contenant le peroxyde; il faudrait pour cela y souder des robinets, et le remplissage en serait moins facile. D'ailleurs, la teneur en NO^3H étant toujours peu élevée, l'erreur relative sera très faible. De fait, les résultats obtenus offrent une précision satisfaisante; voici par exemple les chiffres trouvés dans des analyses en triple, sur des échantillons de richesse très diverse en acide nitrique :

		I.	II.	III.
Peroxyde brut de fabrication	NO^3H =	3,04 %	3,08	3,12
Autre échantillon	—	4,73	4,64	4,86
Peroxyde rectifié par distillation au-dessous de 30°	—	0,28	0,30	0,34

Échantillon précédent additionné d'acide nitrique :

Ajouté	0,89 %	NO^3H. —	Retrouvé.....	0,82 %
—	1,78	NO^3H.	—	1,82

Dosage du peroxyde d'azote et de l'anhydride azoteux. — Ces deux constituants se dosent simultanément au moyen d'un essai au nitromètre, accompagné d'un titrage au permanganate. Bien entendu, il ne saurait être question d'opérer sur le peroxyde lui-même, à cause de la volatilité différente des deux composants qui modifierait constamment leurs proportions, d'autant plus que le titrage par MnO^4K a lieu à 40°, c'est-à-dire plus haut que le point d'ébullition du peroxyde. Mais il est facile de le dissoudre dans l'acide sulfurique concentré, qui ne modifie en rien les réactions sur lesquelles est basé le dosage : l'anhydride azoteux forme du sulfate acide de nitrosyle ou acide nitrosulfonique, qui se comporte comme N^2O^3 au nitromètre et en présence de MnO^4K, le peroxyde d'azote donne molécules égales d'acide nitrique et d'acide nitrosulfonique, lesquels agissent de même.

Le seul fait dont il soit nécessaire de tenir compte est l'élévation de température qui se produit lorsqu'on met en contact l'acide

sulfurique et le peroxyde, et qui est capable de volatiliser une partie de ce dernier en altérant sa composition. Il est facile d'y remédier en opérant sur des substances préalablement refroidies; 20 cc³ d'acide sulfurique pur concentré sont versés dans un large tube à essais et mis à refroidir 10 minutes dans la glace. On envoie alors, en opérant comme ci-dessus, environ 1 cc³ de peroxyde, également refroidi, dans le tube à essai, où il forme une couche au-dessus de l'acide sullurique; on agite pour bien mélanger et le peroxyde est dissous en quelques secondes sans volatilisation. On laisse revenir à la température ordinaire et on prélève des parties aliquotes, soit en volume à la burette, soit en poids au moyen de la pipette de Lunge, pour l'essai au nitromètre et le titrage avec 50 cc. MnO^4K $n/10$. La mesure en poids est plus précise, mais plus longue.

Il est superflu d'insister sur les réactions qui se passent : on sait que NO^2, N^2O^3 et NO^3H sont réduits en NO au nitromètre, tandis qu'en présence du permanganate, N^2O^3 et 1/2 molécule de NO^2 passent à l'état d'acide nitrique. Soient p le poids de NO et m le poids de N^2O^3 trouvés pour une même quantité de solution sulfurique; on déduira de p, m et a (NO^3H 0/0 déjà trouvé) le peroxyde d'azote, l'anhydride azoteux et l'acide nitrique contenus dans cette quantité au moyen des formules :

$$NO^2 = \frac{100p - 79m - a(p - 0{,}315m)}{32{,}6 - 0{,}046a}$$

$$N^2O^3 = m - 0{,}413\,NO^2$$

$$NO^3H = \frac{a}{100 - a}(NO^2 + N^2O^3)$$

Les chiffres obtenus indiquent le poids de NO^2, N^2O^3 et NO^3H dans la quantité quelconque de liqueur sulfurique utilisée pour l'analyse; de leur total, on déduira la proportion des constituants.

Le terme — 0,046 a au dénominateur de la première formule est presque toujours négligeable, car a étant petit, il n'influe que sur la 1re décimale, et ne peut causer qu'une erreur inférieure à celles inhérentes à l'analyse elle-même.

Le calcul se trouverait simplifié si l'on pesait l'acide sulfurique avant et après addition du peroxyde d'azote.

(Travail effectué à la Poudrerie de Bassens et communiqué au Service des Poudres, le 5 septembre 1918 (1).)

(1) Cette méthode d'analyse a été rendue réglementaire par décision ministérielle en date du 18 novembre 1918.

N° 25. — Sur la saponification des éthers mono et diéthylique de l'acide diéthylmalonique; par M. Philippe DUMESNIL.

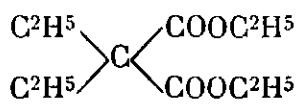
(18.2.1922).

Dans une récente communication (1) j'ai fait connaître que la saponification du diéthylmalonate neutre d'éthyle se faisait suivant le mode habituel aux éthers d'acides bibasiques. Toutefois la difficulté avec laquelle se saponifient les éthers de l'acide diéthylmalonique m'a conduit à opérer dans des conditions un peu spéciales et que j'exposerai ici.

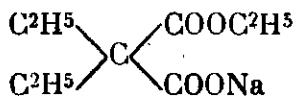
Les expériences ont été faites en milieu hydroalcoolique, les unes à froid les autres à chaud. L'alcali employé fut la soude et il y eut toujours un excès sur les deux molécules nécessaires à la saponification d'une molécule de diéthylmalonate d'éthyle.

Saponification a froid.

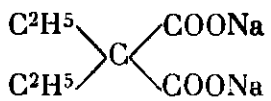
Une première série d'expériences faites à froid m'a permis de constater que le diéthylmalonate neutre d'éthyle :



se saponifie en donnant tout d'abord et presque exclusivement, par une réaction bimoléculaire, le sel de sodium du diéthylmalonate acide d'éthyle :



Lorsque tout le diéthylmalonate neutre d'éthyle est disparu il ne s'est encore formé que de faibles quantités de diéthylmalonate neutre de sodium :



La solution employée renferme 75 0/0 d'alcool. Elle contient 108 gr. de diéthylmalonate neutre d'éthyle ($n/2$) et 50 gr. de soude ($n \times 1,25$). Elle est maintenue vers 15° et on en prélève de temps

(1) *C. R.*, 1921, t. 172, p. 1043.

en temps 20 cc, qui sont neutralisés par l'acide sulfurique normal en présence de phtaléine du phénol. Au début il faut pour la neutralisation 25 cc. d'acide et au temps t, n cc.

Les résultats sont consignés dans le tableau I.

TABLEAU I.

t en heures.	n en cent. cubes.	$k \times 10^4$ à 15°.
0	25	»
6	23,3	4,29
22	20,4	4,17
47	18	4,14
70	16,7	4,34
95	15,2	»

On voit donc que le calcul de k, en supposant que l'une des fonctions du diéthylmalonate neutre d'éthyle se saponifie seule avec formation du diéthylmalonate acide d'éthyle donne des chiffres constants, en employant la formule habituelle des réactions bimoléculaires.

J'ai en outre constaté la légitimité de l'hypothèse émise de la façon suivante.

A la 90e heure on prélève 40 cc. de solution et on ajoute 100 cc. d'eau. Il se produit un louche à peine sensible dû à des traces de diéthylmalonate d'éthyle neutre non saponifié. On enlève ces traces à l'éther puis on acidule la solution aqueuse par HCl pour mettre en liberté le mélange d'acide diéthylmalonique (acide bibasique) et de diéthylmalonate acide d'éthyle (acide-éther) formés. On extrait à l'éther, on distille le solvant et le résidu est desséché dans le vide vers 60° jusqu'à poids constant P. Après l'avoir dissous dans un peu d'alcool on détermine le nombre n de cc. de soude normale nécessaires pour neutraliser la solution. L'indicateur est la phtaléine du phénol. Le poids P_2 d'acide bibasique contenu dans la solution est donné par la formule $P_2 = \frac{1504\,n - 8000\,P}{10800}$. Il équivaut à un poids d'acide-éther $P'_2 = \frac{P_2 \times 188}{160}$. D'autre part, l'acide-éther formé dans la saponification a un poids $P_1 = P - P_2$. Une petite quantité de diéthylmalonate neutre d'éthyle n'est pas saponifiée ou disparait dans les manipulations.

J'ai trouvé au temps indiqué : $P = 8^{gr},44$ $n = 20^{cc},05$.

D'où : $P_1 = 3^{gr},20$ $P_2 = 0^{gr},24$ $P'_2 = 0^{gr},28$.

Lorsqu'il ne reste plus de diéthylmalonate neutre d'éthyle il s'est donc formé seulement 8,8 0/0 d'acide bibasique. Le reste du mélange est de l'acide-éther.

La saponification de la seconde fonction ne peut être étudiée en prolongeant la série d'expériences consignées dans le tableau I car le diéthylmalonate de soude se précipite. A plus haute température le même fait se produit car le sel est moins soluble à l'ébullition qu'à froid. J'ai tenté d'employer de l'alcool plus faible mais le diéthylmalonate d'éthyle devient peu soluble.

J'ai donc préféré déterminer les constantes à chaud et séparément sur l'éther neutre pour la première et sur l'acide-éther pour la seconde. Pour la commodité des expériences les concentrations ont été différentes mais la teneur en alcool et la température identiques.

Saponification a chaud.

I. — *Saponification du diéthylmalonate neutre d'éthyle en diéthylmalonate acide.*

On prépare : 1° une solution hydroalcoolique de soude normale renfermant par litre 250 cc. d'alcool à 95°; 2° une solution de $43^{gr},20$ de diéthylmalonate d'éthyle amenée à 450 cc. avec de l'alcool à 95°.

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux protégé par un tube à chaux sodée et chauffé au bain d'huile vers 110°, on introduit 50 cc. de solution alcaline. Lorsqu'elle est à l'ébullition on y verse rapidement 45 cc. de la solution de diéthylmalonate neutre d'éthyle préalablement portée à 70°. On obtient ainsi à 85°, température du mélange bouillant, sensiblement 100 cc. de solution à 50 0/0 d'alcool, $n/2$ en soude et $n/5$ en diéthylmalonate d'éthyle. On maintient l'ébullition pendant un temps t. On ajoute 50 cc. d'acide sulfurique normal en refroidissant et l'excès d'acide est titré en présence de phtaléine. Soit n le nombre de cc. de soude normale employés. Il correspond à la soude disparue pendant la saponification et permet de calculer la variation de concentration.

La solution neutre est extraite à l'éther et l'éther distillé. Le résidu est pesé; c'est le diéthylmalonate d'éthyle inaltéré au temps t. Les chiffres sont très voisins de ceux obtenus par titrage direct. Ils sont consignés dans le tableau II ainsi que les valeurs de k.

TABLEAU II.

t en minutes.	n en cent. cubes.	Diéthylmalonate neutre d'éthyle restant en grammes.	Diéthylmalonate neutre d'éthyle saponifié par titrage 0/0.	Diéthylmalonate neutre d'éthyle saponifié par extraction 0/0.	$k \times 10^4$ à 85°.
0	0	4,32	0	0	»
5	5,4	3,20	27	25,9	1340
10	9,3	2,27	46,5	47,5	1400
15	11,1	1,85	55,5	57,2	1240
20	13,5	1,31	67,5	69,7	1350
30	10,2	0,65	81	85	1410
40	18,1	0,21	90,5	9511	1550

Les valeurs obtenues pour k sont voisines. La moyenne pour $k \times 10^4$ est 1380. Elle est donc plus de 300 fois plus élevée qu'à 15°, mais il convient d'ailleurs de remarquer que la comparaison n'est pas absolument justifiée car les expériences à 15° ont été faites dans un milieu à 75 0/0 d'alcool et celles à 85° dans un milieu à 50 0/0 d'alcool seulement.

II. — *Saponification du diéthylmalonate acide d'éthyle.*

On prépare : 1° une solution de soude renfermant par litre 100 gr. de base et 660 cc. d'alcool à 95°; 2° une solution d'acide-éther obtenue en neutralisant 188 gr. de corps cristallisé par la soude concentrée en présence de phtaléine. Le composé est d'abord dissous dans 400 cc. d'alcool à 95° et la solution, soigneusement refroidie pendant la neutralisation, est ensuite étendue à 900 cc. avec de l'eau distillée.

20 cc. de solution alcaline sont portés à l'ébullition et additionnés de 18 cc. de solution d'acide-éther suivant la méthode indiquée plus haut. On obtient, à 85° température d'ébullition du mélange, 40 cc. de solution $n/2$ en acide-éther et $n \times 1,25$ en soude. On ajoute 50 cc. d'acide sulfurique normal et l'excès d'acide est titré en présence de phtaléine. Soit n le nombre de cc. de soude normale employés le pourcentage d'acide-éther saponifié est donné par la formule : $\frac{100\,n}{20}$.

On met alors en liberté l'acide-éther restant et l'acide bibasique formé, on les extrait à l'éther et on termine comme il est dit

page 321. Si P est le poids du mélange, n' le nombre de cc. de soude normale nécessaires à sa neutralisation, le pourcentage d'acide-éther saponifié en se servant des formules indiquées est : $\frac{P'_2}{P'_2 + P_1}$. Les chiffres obtenus sont assez voisins de ceux obtenus par titrage direct et sont consignés dans le tableau III. A partir de la 1re heure les résultats deviennent de moins en moins bons, sans doute par suite de réactions secondaires.

TABLEAU III.

t en minutes.	n en cent. cubes.	p en grammes.	n' en cent. cubes.	Diéthylmalonate acide d'éthyle saponifié par titrage.	Diéthylmalonate acide d'éthyle saponifié par calcul de $\frac{P'_2}{P'_2 + P_1}$.	$k' \times 10^4$ à 85°.
0	0	3,76	»	0	0	»
5	1,4	3,56	20,6	7	7,5	127
10	2,8	3,52	21,9	14	14,4	128
20	4,7	3,46	23,7	23,5	24,1	121
30	6	3,40	25,2	30	32,5	113
60	9,5	3,21	26,7	47,5	52	111

La moyenne des valeurs de $k' \times 10^4$ est de 120.

On a donc $\frac{k'}{k} = 0,087$. Il est à remarquer que ce chiffre est assez voisin de celui trouvé par Knoblauch (1) dans le cas du succinate d'éthyle, (0,106) malgré la grande différence des valeurs de k' et de k.

(Travail du laboratoire de Chimie organique de la Faculté des sciences de Paris).

N° 26. — Transposition semipinacolique dans la série du benzylcyclohexène; migration du radical benzyle; par MM. M. TIFFENEAU et M. PORCHER.

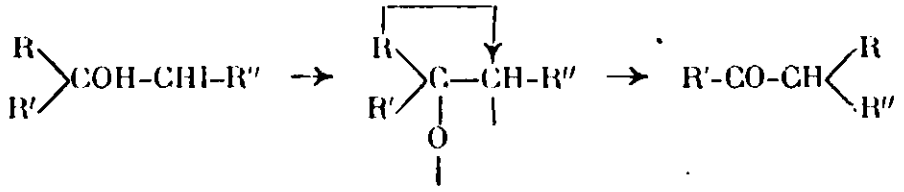
(15.2.1922).

Comme l'a montré l'un de nous, en commun avec M. Orékhoff (2), certaines transpositions dans le groupe des iodhydrines dérivées

(1) *Zeit. phys. Ch.*, 1898, t. 26, p. 96.
(2) TIFFENEAU et ORÉKHOFF, *Bull. Soc. chim.* (4), t. 29, p. 809; 1921.

des glycols secondaires-tertiaires peuvent être rattachées à la transposition pinacolique; de plus, pour tenir compte de la structure partiellement pinacolique de ces iodhydrines, il a été proposé de désigner ces transpositions sous le nom de « semipinacoliques ».

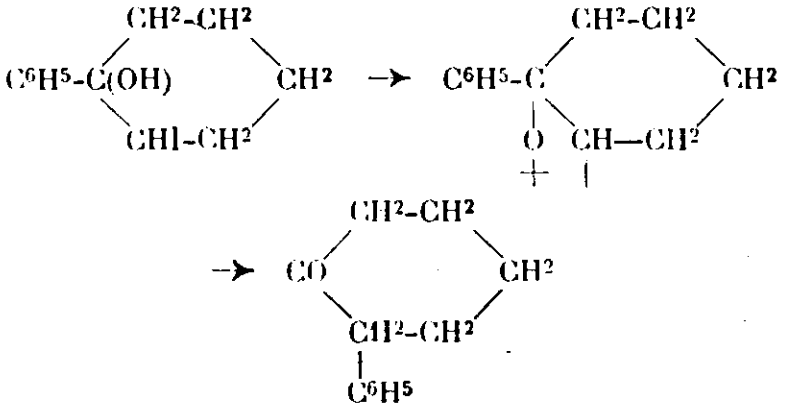
La formule suivante montre bien le mécanisme de ces transpositions :



D'après cette formule, on voit que lorsque R et R' sont différents, il peut y avoir, comme dans la transposition pinacolique, aptitude plus grande de l'un des deux radicaux R et R' et migration exclusive de ce radical.

Dans un travail qui sera publié prochainement, Mlle Lévy et M. Bassin ont précisément montré que, dans ce cas, le radical éthyle émigre de préférence au radical méthyle, conformément à ce qui se passe pour la transposition pinacolique (1).

Il était intéressant de comparer à ce point de vue d'autres radicaux et notamment d'opposer un radical aliphatique mixte, tel que le radical benzyle, à un radical dont la chaîne se referme sur un autre carbone de la molécule. On sait déjà que lorsqu'un radical à chaîne fermée (hydrocyclique) est opposé à un radical aromatique tel qu'un phényle (2) :

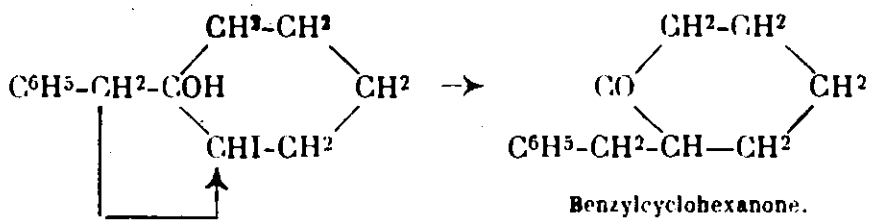


il y a, comme on le voit dans le schéma ci-dessus, migration du phényle, bien que les chaînes hydrocycliques fussent susceptibles

(1) Meerwein, *Lieb. Ann.*, t. **419**, p. 121-175; 1919.
(2) M. Le Brazidec, *Bull. Soc. chim.* (4), t. **17**, p. 97; 1915.

de migration, comme cela a été montré par l'un de nous dans le cas de l'iodhydrine du cyclohexène et de ses homologues (1).

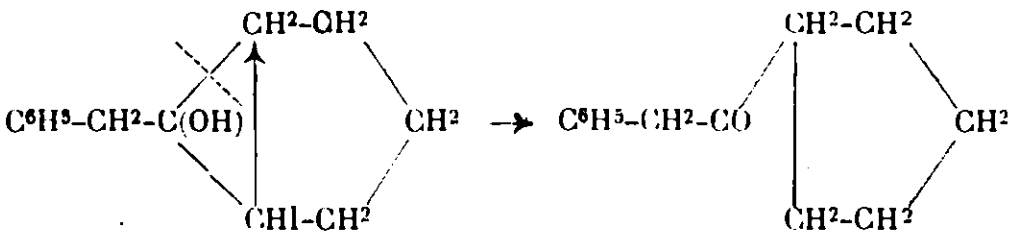
Nous nous sommes proposé d'opposer à la chaîne hydrocyclique non plus un phényle mais un radical benzyle qui, comme on l'a maintes fois observé (2), est susceptible d'émigrer. Nous avons constaté que, dans ce cas, c'est également le benzyle qui émigre de préférence comme le montre le schéma suivant :



Iodhydrine de glycol dérivée du benzylcyclohexène.

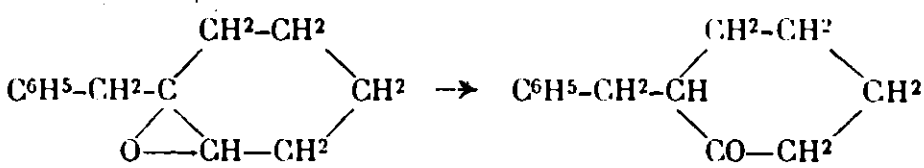
Benzylcyclohexanone.

S'il y avait eu migration de la chaine hydrocyclique, on aurait obtenu le phénacétylcyclopentane :



La benzylcyclohexanone obtenue a été identifiée avec le produit de benzylation de la cyclohexanone; sa structure ne peut donc pas être mise en doute.

Toutefois comme la position de l'iode et de l'oxhydryle dans l'iodhydrine n'a pas été démontrée expérimentalement, mais seulement déduite des faits déjà connus, on pouvait, à la rigueur, supposer que la formation de benzylcyclohexanone à partir de l'iodhydrine ne résulte pas d'une transposition, mais d'une simple isomérisation d'oxyde éthylénique ou de dérivé vinylique comme dans le schéma suivant :



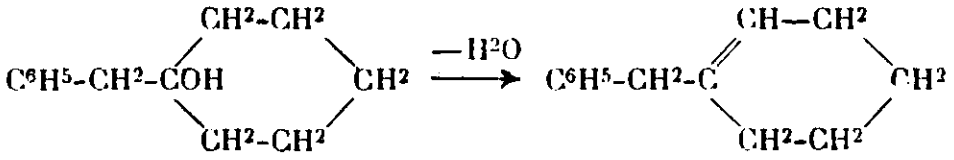
Nous avons été ainsi conduits à entreprendre l'étude de l'homo-

(1) Tiffeneau, *C. R. Ac. Sc.*, t. 159, p. 771; 1914.
(2) Orékhoff, *Bull. Soc. chim.* (4), t. 25, p. 111; 1919.

logue supérieur c.-à-d. de l'iodhydrine provenant de la fixation de IOH sur le méthylbenzyl-1.4-cyclohexène-3. Malheureusement l'action du nitrate d'argent sur cette iodhydrine n'a donné lieu, presque exclusivement, qu'à un phénomène de double réaction et non point à une élimination de HI qui eût déclanché le mécanisme migrateur; aussi n'avons-nous trouvé dans les produits de la réaction aucune substance de nature cétonique.

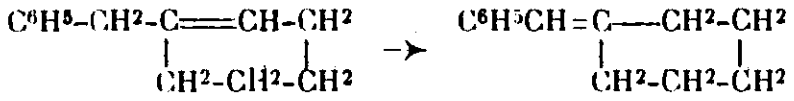
Néanmoins, par analogie avec ce qui se passe dans toutes les réactions analogues, nous pensons que dans la formation de benzyl-1-cyolohexanone 2 à partir du benzyl-2-cyclohexène-1.2 il y a migration du radical benzyle.

Le benzylcyclobenzène que nous avons employé pour ces recherches a été préparé par déshydratation du benzyl-cyclohexanol :



On remarquera, ainsi que l'a observé Auwers (1), que cette déshydratation se produit avec l'hydrogène du CH^2 appartenant à la chaîne hydrocyclique et non avec le CH^2 du benzyle. Bien plus, Auwers a montré que le phénylcyclohexylcarbinol fournit par sa déshydratation le même carbure cyclohexénique, de sorte qu'il y a, dans ce cas, déplacement de la double liaison.

Il était intéressant de voir si, inversement, le benzycyclohexène se transformerait en benzylidène-cyclohexane par action des alcalis :



de la même façon que l'allylbenzène et les autres dérivés allyliques aromatiques se transforment en dérivés isoallyliques ou propènyliques :

$$C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH=CH^2 \rightarrow C^6H^5\text{-}CH=CH\text{-}CH^3$$

Nous avons constaté que par chauffage avec l'éthylate de sodium ou avec la potasse caustique, le benzylcyclohexène ne subit aucune transformation.

Il restera à rechercher si cette particularité est due, ainsi que la

(1) Auwers et Trepmann, *D. ch. G.*, t. 48, p. 1207; 1915.

particularité inverse observée par Auwers et Trepmann, à la bisubstitution sur la double liaison ou à ce que cette bisubstitution est réalisée par une chaine fermée.

Partie expérimentale.

1-Benzylcyclohexène-1.2.

Préparation. — Ce carbure a été préparé par déshydratation du 1-benzylcyclohexanol-1 au moyen de la ponce sulfurique.

Cet alcool se prépare lui-même, en décomposant par l'eau le complexe magnésien résultant de l'action du chlorure de benzylmagnésium sur la cyclohexanone.

Dans un ballon, muni d'un réfrigérant à reflux, on introduit 24 gr. de magnésium en tournure, et, peu à peu, 150 gr. de chlorure de benzyle. Quand la réaction est terminée, on ajoute, par petites fractions, 80 gr. de cyclohexanone étendue de son volume d'éther anhydre, on chauffe ensuite au bain-marie pendant vingt minutes pour achever la réaction. La solution éthérée du magnésien est décomposée par la glace, traitée par SO^4H^2 au 1/5; les eaux sont épuisées à l'éther, séchées sur SO^4Na^2. La solution éthérée, distillée au bain-marie, laisse un résidu huileux qui se prend rapidement en masse. Les cristaux sont essorés et séchés sur une assiette poreuse; on obtient 85 gr. d'un produit blanc, cristallisé et fondant à 65-66°.

Les parties huileuses, provenant de l'essorage, sont conservées pour un traitement ultérieur.

Pour préparer le 1-benzylcyclohexène-1.2, on chauffe légèrement, dans un ballon de Claisen, 30 gr. de benzylcyclohexanol, on ajoute au produit fondu quelques morceaux de ponce sulfurique et on distille dans le vide réduit sous 35-40 mm.; le produit mousse fortement au début, il passe un liquide trouble et la température monte lentement jusqu'à 145°; le produit distillé est repris à l'éther. La solution éthérée, lavée à l'eau et séchée sur SO^4Na^2, est distillée au bain-marie. Il reste une huile jaune claire qui, rectifiée dans le vide, passe presque tout entière entre 132-134°. On obtient ainsi 24 gr. de produit. Rendement : 92 0/0.

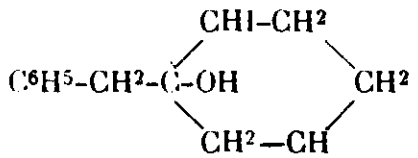
Les huiles, provenant de l'essorage du benzylcyclohexanol, peuvent être traitées par la ponce sulfurique, de la même façon que précédemment; elles donnent du benzylcyclohexène, un peu de benzylcyclohexanone et un résidu jaune ne cristallisant pas.

Propriétés du benzylcyclohexène. — Le benzylcyclohexène est une huile incolore, de densité à 0° = 0,9802. Il fixe le brome

en donnant un dibromure liquide; il fixe également IOH, suivant un mécanisme étudié plus loin.

Chauffé pendant six heures, en présence d'éthylate de sodium, le benzylcyclohexène n'est pas isomérisé en benzylidènecyclohexane. Oxydé par le permanganate de potasse à froid, il donne de l'acide benzoïque et un glycol fondant à 106-107°. Ce glycol, déjà décrit par Auwers et Trepmann, est le stéréoisomère du benzylcyclohexanediol qui sera décrit plus loin.

Iodhydrine dérivée du 1-benzylcyclohexène-1.2.
Benzyl-1-iodo-2-cyclohexanol-1.



Préparation. — On dissout 17 gr. de carbure dans 50 cc. d'éther lavé à l'eau, on y ajoute 12 gr. d'oxyde jaune de mercure récemment préparé, puis, peu à peu, 25 gr. d'iode. Au début, la réaction dégage beaucoup de chaleur; vers la fin, elle se ralentit et il reste de l'iode non combiné.

La solution est lavée deux fois avec 10 cc. de solution de Kl (1:1) additionnée de bisulfite de soude; après décoloration, elle est évaporée dans le vide à la température ordinaire, on obtient ainsi l'iodhydrine.

Propriétés. — Cette iodhydrine est un liquide huileux, légèrement jaunâtre; elle se décompose au bout de peu de temps : elle brunit et met de l'iode en liberté.

L'iodhydrine réagit sur l'acétate de soude en solution acétique en donnant un éther qui, saponifié par la potasse alcoolique, fournit le 1-benzylcyclohexanediol-1.2.

Avec la potasse aqueuse, on obtient l'oxyde correspondant au glycol précédent; avec le nitrate d'argent, on obtient, à côté du glycol et de l'oxyde, la benzylcyclohexanone.

Ces deux dernières réactions seront étudiées particulièrement ci-après.

A. — *Action du nitrate d'argent.* — La solution éthérée de l'iodhydrine est agitée avec 70 gr. de solution de NO^3Ag, à parties égales, il se produit un abondant précipité d'iodonitrate d'argent. La réaction dégage beaucoup de chaleur au début. On laisse en contact pendant vingt-quatre heures; au bout de ce temps, on décante, on agite la solution éthérée avec 10 cc. de solution de

NO^3Ag, afin de s'assurer que l'iodhydrine est complètement transformée. La solution éthérée, lavée à l'eau, est séchée sur le sulfate de soude anhydre et évaporée à froid dans le vide. Il reste une huile, qu'on entraine ensuite à la vapeur d'eau, après avoir alcalinisé le milieu par le carbonate de potasse.

Étude des produits volatils. — Les eaux d'entraînement sont épuisées à l'éther; l'extrait éthéré, séché sur SO^4Na^2 sec, est distillé au bain-marie. Il reste une huile jaune claire qu'on rectifie dans le vide.

Le produit passe entre 130-165° sous 20 mm. et est constitué par un mélange de carbure régénéré, d'oxyde correspondant et de *benzylcyclohexanone*. Pour séparer ces produits, on réunit les produits de plusieurs essais et on les soumet à un fractionnement dans le vide. Après plusieurs fractionnements, on recueille les fractions principales :

I. — 130-135° constituée surtout par le carbure régénéré $d_0 = 1,0015$.

II. — 148-153° constituée surtout par l'oxyde mélangé d'un peu de cétone.

III. — 160-165° constituée surtout par la cétone.

Les deux dernières fractions seules réagissent avec la semi-carbazide.

1-Benzylcyclohexanone-2. — Pour séparer l'oxyde de la 1-benzylcyclohexanone-2, on est obligé de traiter les deux fractions par la semi-carbazide en solution hydro-alcoolique. Quant, au bout de quelques jours, la quantité de semi-carbazone déposée n'augmente plus, on l'essore, on la sèche et on fait cristalliser dans l'alcool méthylique.

Les eaux-mères alcooliques de la semi-carbazone sont additionnées d'eau et entraînées à la vapeur. Il passe une huile incolore qu'on reprend par l'éther; on sèche, on évapore au bain-marie la solution éthérée. Le résidu est distillé dans le vide. Le produit passe entre 148-152° (point fixe 150°). La densité est $d_0 = 1,0455$. Ces constantes concordent bien avec celles trouvées ci-après pour l'oxyde obtenu dans l'action de la potasse sur l'iodhydrine (1).

La semi-carbazone de la 1-benzylcyclohexanone-2 se présente sous forme de fines aiguilles incolores. P. F. 166-167°.

(1) M. Orékhoff et l'un de nous ayant observé que l'oxyde de 1,4-dihydronaphtalène ne se forme que par chauffage de l'iodhydrine avec CO^3Na^2 et ne préexiste pas dans le produit primitif, nous avons essayé d'opérer l'entraînement sans addition de CO^3Na^2 et nous avons obtenu les mêmes produits qu'en milieu alcalin. Cet essai démontre que, dans le cas présent, l'oxyde préexiste dans les produits résultant de l'action de NO^3Ag sur l'iodhydrine.

Régénérée de sa semi-carbazone, la 1-benzylcyclohexanone-2 présente les caractères suivants : Eb. = 165-166° sous 18 mm., densité : $d_0 = 1,0733$.

Le permanganate à froid oxyde la 1-benzylcyclohexanone-2 en solution acétonique, on obtient de l'acide benzoïque et un glycol qui se forme également dans l'oxydation du 1-benzycyclohexène-1.2.

Mise en contact avec l'aldéhyde benzoïque, la 1-benzylcyclohexanone-2 ne donne pas de dérivé benzylidénique.

Elle ne se combine pas avec le bisulfite de soude.

La constitution de la benzylcyclohexanone a été établie par l'identification de sa semi-carbazone avec celle d'une cétone obtenue synthétiquement.

Cette dernière, en effet, est non seulement identique avec la semi-carbazone obtenue dans l'isomération de l'oxyde, mais encore avec celle préparée à partir de la 1-benzylcyclohexanone-2, provenant de la condensation du chlorure de benzyle avec la cyclohexanone en présence d'amidure de sodium.

Préparation sans transposition. — A 98 gr. de cyclohexanone en solution dans 350 cc. de benzène, on ajoute 89 gr. d'amidure de sodium finement pulvérisé. On fait ensuite tomber goutte à goutte 127 gr. de chlorure de benzyle. On termine la réaction en chauffant au bain-marie. On ajoute de l'eau et on isole le produit à la manière usuelle. Après plusieurs rectifications, on isole une fraction 160-165° sous 20 mm. densité : $d_0 = 1,0508$ et donnant une semicarbazone fusible à 166-167°.

Analyse. — 0gr,1595 de substance employée ont donné : CO^2, 0gr,4828, H^2O, 0gr,1227. — Calculé pour $C^{13}H^{16}O$, C, 82,97, H 0/0, 8,51. — Trouvé C, 82,72, H 0/0, 8,60.

Etude des produits non volatils. — Le résidu de l'entraînement à la vapeur est épuisé à plusieurs reprises par l'éther. Les solutions éthérées, séchées sur SO^4Na^2 sec et distillées au bain-marie, abandonnent une huile qui cristallise rapidement.

1-Benzylcyclohexanediol-1:2. — Les cristaux précédents, essorés, séchés sur plaque poreuse et recristallisés dans l'éther de pétrole chaud donnent de grosses aiguilles fondant à 96-97°.

Analyse. — 0gr,1555 de substance ont donné: 0gr,4328 de CO^2 et 0gr,1238 H^2O. — Calculé pour $C^{13}H^{18}O^2$, C 0/0, 75,72, H 0/0, 8,73. — Trouvé : C 0/0, 75,90, H 0/0, 8,91.

Déshydratation du 1-benzylcyclohexanediol-1.2. — 10 gr. de glycol sont chauffés à reflux avec 250 cc. d'acide sulfurique au 1/5

pendant quatre heures. L'huile formée est reprise par l'éther. La solution éthérée séchée est distillée au bain-marie. Le résidu rectifié dans le vide. Le produit passe entre 160 et 165° sous 18 mm. $d_0 = 1,0741$; il se combine complètement à la semi-carbazide en donnant une semi-carbazone fusible à 166-167° et identique à la semi-carbazone de la 1-benzylcyclohexanone-2 (voir ci-dessus).

B. — *Action de la potasse.* — L'iodhydrine est préparée à partir de 17 gr. de carbure, suivant la méthode décrite précédemment. La solution éthérée est évaporée à froid dans le vide, on verse sur le résidu 120 cc. de solution aqueuse de KOH au 1/10. La solution devient grise ; on chauffe ensuite pendant six heures au bain-marie, en agitant de temps en temps. Il se forme à la surface une huile jaune clair, on entraine le tout à la vapeur d'eau.

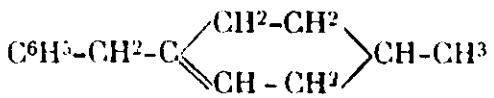
Etude des parties non volatiles. — Le résidu non entraîné par la vapeur d'eau est saturé de CO^2 et épuisé à l'éther. La solution séchée est distillée au bain-marie. Il reste une faible quantité d'une huile brune qui ne cristallise pas. Nous n'avons pu en tirer aucun produit défini.

Etude des parties volatiles. — Les eaux d'entraînement sont traitées par l'éther, la solution éthérée séchée est distillée au bain-marie. Le résidu, rectifié deux fois dans le vide, passe presque tout entier entre 148-152° sous 20 mm. C'est l'*oxyde dérivé du benzylcyclohexène*, il forme un liquide incolore, bouillant à 150° sous 20 mm. densité : $d_0 = 1,0428$, ne donnant pas de semi-carbazone.

Analyse. — 0gr,1873 de substance ont donné : CO^2, 0gr,5708; H^2O, 0gr,1890. — Calculé pour $C^{10}H^{18}O$, C 0/0, 82,97; H 0/0, 8,51. — Trouvé : C 0/0, 83,11; H 0/0, 8,30.

Isomérisation de l'oxyde. — On chauffe à reflux 8 gr. de ce produit avec 50 cc. de SO^4H^2 au 1/5 pendant deux heures. Le liquide est repris par l'éther, la solution séchée est distillée au bain-marie. Avec 1 gr. du résidu jaune obtenu, on prépare une semi-carbazone; celle-ci, recristallisée dans l'alcool méthylique et séchée, fond à 166-167°, elle est identique à celle de la benzyl-1-cyclohexanone-2 obtenue dans l'action de NO^3Ag sur l'iodhydrine.

1.4-Méthylbenzylcyclohexène-3.4.



Préparation. — Ce carbure a été préparé par déshydratation du 1.4-méthylbenzylcyclohexanol-4. Nous avions tout d'abord

préparé cet alcool par action du chlorure de benzylmagnésium sur la *p*-méthylcyclohexanone en suivant le mode opératoire indiqué plus haut pour la benzylcyclohexanone. Mais, dans cette réaction, il se forme une très forte proportion de dibenzyle qui, par la suite, gêne beaucoup les réactions. Aussi nous avons été amenés à préparer le 1.4-méthylbenzylcyclohexanol-4 en faisant agir l'aldéhyde benzoïque sur le bromure de *p*-méthylcyclohexylmagnésium.

Nous avons obtenu ainsi un corps liquide bouillant à 183-187° sous 25 mm.

Distillé dans le vide sur un peu de ponce sulfurique, cet alcool fournit un liquide trouble qu'on reprend par l'éther; la solution éthérée est séchée et évaporée; le résidu rectifié donne une huile incolore bouillant à 160-165° sous 35 mm.

Iodhydrine dérivée du 1.4-méthylbenzylcyclohexène-3.4. 1.4-méthylbenzyl-iodo-3-cyclohexanol-4.

Cette iodhydrine est obtenue, comme son homologue inférieur, par action de l'iode et de l'oxyde jaune de mercure sur le carbure en solution dans l'éther aqueux. Après le traitement habituel et évaporation du solvant dans le vide, on obtient l'iodhydrine constituée par un liquide sirupeux non distillable et se décomposant peu à peu avec mise en liberté d'iode.

Action du nitrate d'argent. — La solution éthérée de l'iodhydrine correspondant à 38 gr. de carbure est mise en contact avec une solution de 70 gr. de nitrate d'argent dans 70 cc. d'eau, puis on traite suivant la méthode décrite précédemment. Le dosage de l'acidité dans les eaux-mères aqueuses a montré que 3 à 4 0/0 seulement de la réaction consistait en une élimination de HI. Le phénomène migrateur, s'il a eu lieu, a donc été presque insignifiant.

Le résidu provenant de l'évaporation de la solution éthérée est soumis pendant un quart d'heure à l'action d'une solution aqueuse diluée de CO^3K^2 en même temps qu'un courant de vapeur d'eau élimine les produits volatils.

Etude des produits volatils. — Le produit entraîné est épuisé par l'éther. La solution éthérée et séchée est distillée au bain-marie; on obtient ainsi un produit passant en majeure partie à 177° sous 28 mm., de densité : $d_0 = 1,03$ et constitué probablement par du carbure ou par l'oxyde d'éthylène bien que les acides ne le transforment pas en composé cétonique.

Ce produit n'a fourni en effet aucune semicarbazone soit direc-

tement à froid ou à chaud (absence de cétone formée par transposition), soit après isomérisation acide.

Etude des produits non-entraînables. — Le liquide aqueux a été épuisé cinq ou six fois à l'éther. Les liquides éthérés évaporés ont fourni un résidu huileux, qui peu à peu laisse déposer des cristaux qu'on isole sur une plaque poreuse et qu'on fait recristalliser dans la benzine.

Ces cristaux, fusibles à 88°, constituent le 1-4 méthylbenzylcyclohexanediol-3.4.

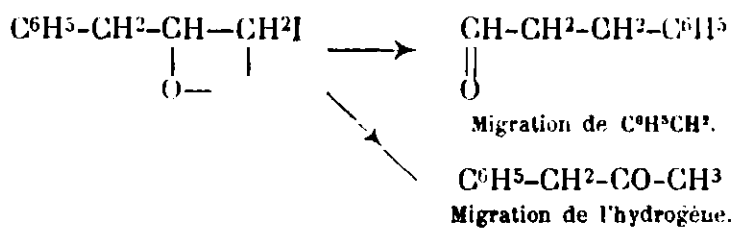
(Hôpital Boucicaut).

N° 27. — Sur l'iodhydrine dérivée de l'allylbenzène et ses transformations; par M. M. PORCHER.

(15.2.1922).

Dans une note précédente, il a été démontré que dans les iodhydrines du type $\begin{array}{c} C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}C(OH)\text{-}CHI\text{-}R \\ | \\ R' \end{array}$ c'est le radical benzyle $C^6H^5\text{-}CH^2$ qui émigre de préférence à R' lorsque ce radical R' fait partie d'une chaîne hydrocyclique (1). On pouvait se demander si la même chose se produit lorsqu'on oppose au radical benzyle un atome d'hydrogène.

Une iodhydrine telle que $C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH(OH)CH^2I$ peut en effet donner lieu, sous l'action du nitrate d'argent, aux deux réactions suivantes :



J'ai été ainsi amené à étudier l'iodhydrine dérivée de l'allylbenzène, dont l'étude forme le contenu de la présente note.

L'allylbenzène fixe normalement l'acide hypoïdeux, en donnant comme produit unique l'iodhydrine $C^6H^5CH^2\text{-}CH(OH)\text{-}CH^2I$.

Soumise à l'action du nitrate d'argent, cette iodhydrine m'a donné de la phénylacétone, $C^6H^5CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3$ ce qui prouve bien que dans ce cas, c'est l'atome d'hydrogène qui a émigré, et non pas le radical benzyle. A côté de ce produit cétonique j'ai pu isoler

(1) TIFFENEAU et PORCHER, Voir le mémoire précédent.

dans cette réaction l'oxyde de l'allylbenzène, déjà obtenu par MM. Tiffeneau et Fourneau, (1) $\begin{array}{c} C^6H^5CH^2\text{-}CH\text{-}CH^2 \\ \diagdown\!\!\diagup \\ O \end{array}$, ainsi qu'une certaine quantité de l'éther nitrique du benzylglycol, formé par une réaction de double échange.

En faisant réagir HI sur l'oxyde de l'allylbenzène, j'ai pu mettre en évidence la formation des deux iodhydrines isomères $C^6H^5CH^2$-$CH(OH)$-CH^2I et $C^6H^5CH^2$-CHI-CH^2OH car le produit de cette réaction, traité par le nitrate d'argent, m'a donné un produit dans lequel j'ai pu caractériser la phénylacétone C^6H^5CH-CO-CH^3 et l'aldéhyde phénylpropionique $C^6H^5CH^2CH^2$-CHO. Comme la première dérive normalement de l'iodhydrine $C^6H^5CH^2$-$CHOH$-CH^2I, la présence de la deuxième doit être attribuée à la formation simultanée de l'iodhydrine isomère $C^6H^5CH^2$-CHI-CH^2OH. A l'occasion de cette étude sur l'allylbenzène j'ai préparé le bromoallylbenzène $C^6H^5CH^1$-CH=$CHBr$ et j'ai étudié l'action du magnésium sur ce bromure vinylique. M. Tiffeneau (2) a constaté que le bromostyrolène C^6H^5-CH=$CHBr$ donne lieu avec le Mg à 5 sortes de réactions :

1° Formation d'un dérivé magnésien C^6H^5CH=$MgBr$;

2° Élimination de $MgBr^2$ et doublement de la molécule;

3° Formation de phénylacétylène;

4° Hydrogénation de ce dernier;

5° Action du phénylacétylène sur le magnésien avec formation du dérivé magnésien de l'acétylène.

Dans le cas du bromoallylbenzène j'ai réussi à caractériser les réactions 1, 3, 4 et 5, ce qui m'a permis d'isoler le carbure acétylénique correspondant, le phénylpropine $C^6H^5CH^2$-C≡CH qui, au cours de mon travail, a été obtenu par une autre voie par MM. Lespieau et Garreau (3). J'ajouterai pour terminer que le benzylglycol, que j'ai obtenu dans l'action de la potasse aqueuse sur l'iodhydrine de l'allylbenzène, donne par déshydratation à l'aide de l'acide sulfurique au 1/5, l'aldéhyde phénylpropionique d'après le schéma :

$$\begin{array}{l} C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH\text{—}CH^2 \\ \qquad\qquad\quad |\qquad\quad | \\ \qquad\qquad \boxed{OH}\quad O\boxed{H} \end{array} \longrightarrow C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CHO$$

(1) Tiffeneau et Fourneau, *C. R.*, t. **140**, p. 1595 et t. **141**, p. 662.

(2) Tiffeneau, *C. R.*, 1902, t. **135**, p. 1346.

(3) Lespieau et Garreau, *C. R.*, 1920, t. **171**, p. 111.

Partie expérimentale.

Iodhydrine dérivée de l'allylbenzène. Phényl-3-iodo-1 propanol-2.

C^6H^5-CH^2-CHOH-CH^2I

Préparation. — 23 gr. d'allylbenzène sont dissous dans 200 cc. d'éther humide et additionnés de 22 gr. d'oxyde jaune de mercure, puis peu à peu de 50 gr. d'iode pulvérisé. La réaction, assez lente à s'amorcer, se continue rapidement avec un échauffement notable dès que la première fraction d'iode est décolorée. L'iode est totalement décoloré en une heure. On décante, on lave ensuite avec 20 cc. de KI (1 : 1) additionné de bisulfite, puis à l'eau pure. On obtient ainsi une solution éthérée d'iodhydrine, qu'on ne peut conserver longtemps mais qu'on emploi telle quelle pour les réactions ultérieures. L'évaporation à froid de cette solution préalablement desséchée fournit un résidu sirupeux, s'altérant peu à peu avec mise en liberté d'iode.

Action du nitrate d'argent. — La solution éthérée obtenue ci-dessus est agitée avec une solution (1 : 1) de nitrate d'argent. On laisse en contact deux heures en agitant souvent, on décante, on lave le précipité à l'éther. Les liqueurs éthérées sont lavées à l'eau et évaporées dans le vide à la température ordinaire. L'huile, qui reste, est additionnée d'une solution de CO^3K^2 jusqu'à réaction alcaline et entraînée à la vapeur d'eau.

Etude des parties volatiles. — L'huile entraînée est épuisée à l'éther, séchée et évaporée au B.-M. Le résidu (15 gr.) est traité sans distillation préalable par la quantité calculée de chlorhydrate de semi-carbazide et d'acétate de soude. Après vingt-quatre heures, il se dépose 5 gr. de semi-carbazone qui, brute, fond à 190-191°. Recristallisée dans l'alcool chaud, elle fond à 197-198° et est identique à la semi-carbazone de la *phénylacétone.* Les eaux-mères de cette semi-carbazone sont additionnées d'eau et entraînées à la vapeur. Il passe environ 10 gr. d'une huile incolore, qui distille vers 97-98° sous 18 mm. et ne réagit pas avec la semi-carbazide. Distillée sous pression ordinaire elle se transforme partiellement en *aldéhyde phénylpropionique* C^6H^5-CH^2-CH^2-CHO distillant vers 106-107° sous 17 mm. et donnant une semi-carbazone P.F. 126-127°. Toutes ces propriétés s'accordent parfaitement avec celles de l'*oxyde de l'allylbenzène* décrit par MM. Tiffeneau et Fourneau (*loc. cit.*).

Etude des parties non volatiles. — Le résidu de l'entraînement à la vapeur est saturé de CO^3K^2 sec et épuisé à plusieurs reprises par l'éther. Les solutions éthérées abandonnent, après distillation au B.-M., un résidu huileux extrêmement visqueux, qui distille dans le vide sans décomposition vers 150-160°, sous 12 mm.; c'est le *benzylglycol*, qu'on peut également obtenir par saponification directe de l'iodhydrine. Chauffé avec de l'acide sulfurique au 1/5 pendant trois heures, ce glycol donne une huile, qui distille vers 106-107° sous 17 mm. Celle-ci se combine entièrement à la semi-carbazide, en donnant une semi-carbazone, qui cristallise dans le benzène en paillettes blanches P. F. 125-126° et est identique à celle de l'aldéhyde phénylpropionique.

Phényl-3-propanediol 1-2. Benzylglycol.

C^6H^5-CH^2-CHOH-CH^2OH

Action de la potasse aqueuse sur le phényl-3-iodo-1 propanol-2. — Nous venons de voir que le benzylglycol ou plutôt un éther mononitrique constitue un des produits de l'action du nitrate d'argent sur l'iodhydrine dérivée de l'allylbenzène.

Grignard avait déjà obtenu ce glycol par l'action du bromure de phénylmagnésium sur l'α-chlorhydrine de la glycérine. Je l'ai préparé par action de la potasse aqueuse sur l'iodhydrine étudiée ci-dessus. On part de 50 gr. d'allylbenzène et, après fixation de IOH, on obtient une solution éthérée d'iodhydrine dont on évapore l'éther à froid, dans le vide; le résidu sirupeux est versé dans une solution aqueuse de potasse à 20 0/0, on agite à froid, on maintient deux heures au B.-M. On sature alors par CO^2, puis par CO^3K^2 et on épuise à l'éther. Le produit d'évaporation des éthers constitue un liquide visqueux (16 gr.) bouillant vers 153-155° sous 11 mm. Sa densité est : $D_0 = 1,1316$.

Les rendements atteignent à peine 30 0/0 du rendement théorique. Grignard assigne à ce glycol les constantes suivantes : Eb = 162-165° sous 12 mm., $D_0 = 1,125$, $D_{95} = 1,1157$, $n_D = 1,55022$.

Le diacétate de ce corps décrit également par Grignard (Eb = 160-162° sous 12 mm.) a été déjà obtenu par MM. Fourneau et Tiffeneau. Eb = 282-286° sous 760 mm., 163-166° sous 13 mm., $D_0 = 1,1128$.

Ce glycol, chauffé avec de l'acide sulfurique au 1/4, se transforme en phényl-3-propanal caractérisé par son odeur, par sa semi-carbazone fusible à 126° et par son produit d'oxydation fusible à 47° : l'acide phénylpropionique.

Iodhydrine dérivée de l'oxyde d'allylbenzène.
Phényl-3-iodo-2 propanol-1.

$C^6H^5-CH^2-CHI-CH^2OH$

L'oxyde d'allylbenzène peut se préparer suivant les indications de MM. Fourneau et Tiffeneau, soit par action à froid de la potasse sèche sur le phényl-3-iodo-1-propanol décrit plus haut, soit par action à chaud de la potasse aqueuse sur la chlorhydrine correspondante $C^6H^5-CH^2-CHOH-CH^2Cl$; il distille vers 100° sous 20 mm. Agité par petites portions avec de l'acide iodhydrique concentré, cet oxyde fixe HI en se transformant en une iodhydrine, qui paraît être un mélange des deux iodhydrines isomères :

$C^6H^5-CH^2-CHOH-CH^2I$ et $C^6H^5-CH^2-CHI-CH^2OH$

En effet, tandis que la première de ces iodhydrines fournit, comme nous l'avons vu ci-dessus, avec le nitrate d'argent, un seul produit combinable au bisulfite : la phénylacétone, l'iodhydrine de l'oxyde fournit une combinaison bisulfitique, dont on isole, par cristallisation fractionnée des semi-carbazones, deux produits isomères : la phénylacétone (semi-carbazone fusible, à 197°) et l'aldéhyde phénylpropionique (semi-carbazone fusible à 126°). J'ai, en outre, observé que la partie non combinable au bisulfite contient un éther nitrique de glycol, qui se décompose par distillation dans le vide avec formation d'acide nitrique et nitreux, en même temps qu'on perçoit l'odeur de formaldéhyde, sans doute due à la dissociation suivante :

$$C^6H^5-CH^2-CH(NO^3)-CH^2OH \rightarrow CH^2O + C^6H^5-CH^2-CH^2-NO^2$$

Bromallylbenzène. Bromure de benzylvinyle.

$C^6H^5-CH^2-CH=CHBr$

Ce bromure vinylique s'obtient par l'action de la potasse alcoolique à froid sur le dibromure d'allylbenzène.

Dibromure d'allylbenzène. — Ce dibromure a déjà été décrit par Agajewa, qui l'obtint par bromuration de l'allylbenzène. Cet auteur indique les constantes suivantes. Eb = 136-137° sous 8 mm. $D^0 = 1,6902$, $D_{33} = 1,6613$.

Chauffé en solution alcoolique avec de l'acétate de potassium, ce dibromure m'a fourni, à côté d'un peu de carbure acétylénique, un composé bouillant vers 240-245°, de densité $D_0 = 1,1018$.

Ce composé paraît être l'acétate vinylique C^6H^5-CH^2-CH= CH-O-$COCH^3$. Il fixe le brome; chauffé avec SO^4H^2 au 1/5, il y a formation d'aldéhyde phénylpropionique.

Action de la potasse alcoolique sur le dibromure d'allylbenzène; obtention du bromure de benzylvinyle. — 85 gr. de dibromure, provenant de la bromuration de 40 gr. d'allylbenzène, sont ajoutés goutte à goutte à 200 cc. de potasse alcoolique au 1/5. Le mélange s'échauffe, et l'on refroidit sous un courant d'eau; il y a précipitation immédiate de KCl, on filtre pour séparer KCl (48 gr.). On fait ensuite passer un courant de CO^2, on distille l'alcool dans le vide à basse température; après quoi, on épuise à l'éther et on rectifie dans le vide le produit d'évaporation des liqueurs éthérées. Après une seconde rectification à la pression ordinaire, on isole deux fractions : l'une bouillant à 217-221° — D_0=1,351 constitue le bromure de benzylvinyle; l'autre bouillant à 228-229° — D_0 = 1,163 est probablement constituée par l'éther oxyde vinylique correspondant.

Dosage du bromure de benzylvinyle. — 0gr,6422 de substance ont donné : AgBr, 0gr,6061. — Trouvé : Br 0/0, 40.16. — Calculé pour C^9H^9Br : Br 0/0, 40.6.

Action du magnésium sur le bromure de benzylvinyle. — Dans un ballon sec, on introduit 60 cc. d'éther anhydre, 30 gr. de bromure de benzylvinyle, puis 4 gr. de magnésium. La réaction, qui s'amorce lentement, se poursuit régulièrement. Quand tout le métal a disparu, on fait passer un excès de CO^2 sec, qui produit un léger échauffement.

Après décomposition par la glace et acidulation par SO^4H^2 dilué, on épuise à l'éther. Les éthers sont lavés trois fois avec une solution de CO^3Na^2 pour enlever les produits acides.

Produits neutres. — Les éthers ainsi lavés sont séchés et évaporés; on distille le résidu une première fois dans le vide, puis à la pression ordinaire. On obtient ainsi deux fractions : l'une bouillant à 155-165°, est constituée par de l'allylbenzène, que l'on a caractérisé parce qu'il donne un dibromure liquide et que, isomérisé par la potasse alcoolique, il fournit du phénylpropylène, dont le dibromé fond à 66°; l'autre fraction, bouillant à 175-180°, est constituée par le *benzylacétylène* C^6H^5-CH^2-C≡CH, il a été caractérisé, comme dérivé acétylénique vrai, par sa propriété de donner avec le réactif de Béhal (NO^3Ag en solution alcoolique) un précipité blanc.

Produits acides. — La solution alcaline contenant les sels de soude des produits acides est lavée à l'éther et acidulée franche-

ment, on épuise à l'éther pour extraire les acides libérés. Par évaporation de l'éther, on obtient un résidu huileux qui, à la longue, laisse déposer des cristaux qu'on essore et qu'on fait recristalliser dans le benzène.

Leur point de fusion 65° est identique à celui de l'acide phénylcrotonique $C^6H^5-CH^2-CH=CH-CO^2H$ déjà décrit par Fittig (1).

(Hôpital Boucicaut, Laboratoire de M. Tiffeneau).

N° 28. — Nouvelle préparation d'amines cycloforméniques; par M. Alphonse MAILHE.

(14.2.1922).

On sait que l'hydrogénation directe de l'aniline, réalisée sur le nickel divisé, conduit à un mélange de trois amines : la cyclohexylamine, b. 134°; la dicyclohexylamine, b. 250° et la cyclohexylaniline, b. 275° (2).

L'hydrogénation de la métatoluidine se fait très péniblement et fournit trois produits distincts : l'un, bouillant vers 150°, l'hexahydrométatoluidine, les autres distillant sous 20 mm., à 145° et 175° (3).

Les toluidines ortho et para n'ont pas été étudiées.

J'ai montré avec M. Murat que l'hydrogénation des trois méthylcyclohexanone-oximes, pratiquée sur le nickel à 180-200°, fournit pour chacune d'elles un mélange d'amines primaire et secondaire, la méthylcyclohexylamine et la di(méthocyclohexyl)amine (4). Mais, par suite de réactions secondaires qui se forment pendant l'hydrogénation, le rendement en amines n'est pas élevé.

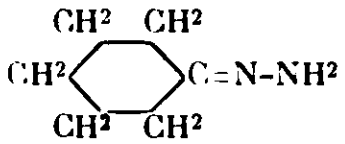
J'ai essayé de préparer les amines cycloforméniques par hydrogénation des cétazines des cétones cycloforméniques, suivant la méthode que j'ai fait connaître antérieurement (5).

1° *Cyclohexylamines.* — J'ai préparé d'abord l'hydrazone et la cétazine de la cyclohexanone, par action de l'hydrate d'hydrazine sur cette cétone. A cet effet, 50 gr. de cyclohexanone et 35 gr. d'hydrate d'hydrazine additionnés exactement de la quantité d'alcool nécessaire pour faire un mélange homogène, sont maintenus à l'ébullition au réfrigérant ascendant pendant 6 heures. Après

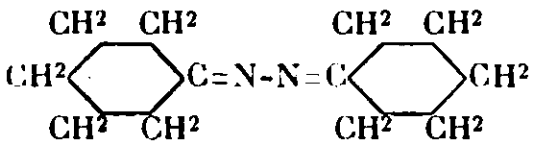
(1) Fittig et Luib, *Lieb. Annalen*, t. **283**, p. 302.
(2) Sabatier et Senderens, *C. R.*, t. **138**, p. 457.
(3) Sabatier et Senderens, *C. R.*, t. **138**, p. 457.
(4) A. Mailhe et Murat, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1911, t. **9**, p. 467.
(5) A. Mailhe, *Bull. Soc. chim.* (4), 1920, t. **27**, p. 541.

refroidissement, l'alcool est distillé. De l'eau se sépare. On la décante. Le liquide restant est rectifié. Il passe d'abord un peu d'alcool, puis de l'hydrate d'hydrazine non transformé et le thermomètre monte ensuite rapidement jusqu'à 185°. De 190 à 195°, il distille plus de la moitié du liquide, puis la température s'élevant lentement jusqu'à 270°, il passe à ce moment, à peu près l'autre moitié du liquide. Par simple refroidissement, il cristallise en belles aiguilles fondant à 37°.

La portion bouillant à 190-195° est constituée par l'*hydrazone de la cyclohexanone* :



Le produit cristallisé forme la *cétazine de la cyclohexanone* :



Ces deux corps préalablement mélangés ont été soumis à l'hydrogénation directe sur le nickel divisé chauffé à 180°, à l'aide d'un fort courant d'hydrogène. On obtient un liquide incolore qui abandonne par fractionnement :

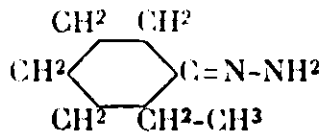
De 134° à 136°	6 p.
De 136° à 245°	1
De 216° à 255°	1
> 255°	1

La première portion est fortement alcaline au tournesol. Elle absorbe énergiquement l'anhydride carbonique de l'air en donnant un carbonate qui tapisse les parois du tube. Sa solution dans l'éther, fournit avec l'acide chlorhydrique, un chlorhydrate en lamelles brillantes, fondant à 206°. C'est la *cyclohexylamine*, $C^6H^{11}NH^2$.

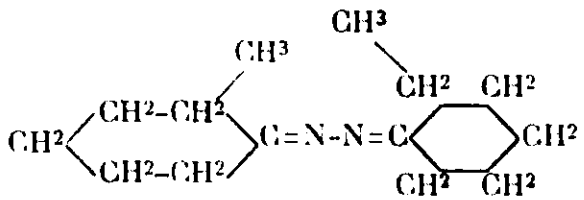
La fraction 245-255° est également très alcaline au tournesol. Par refroidissement dans l'eau glacée, elle cristallise très facilement. Les cristaux séchés sur du papier buvard ont fondu à 17°. Ils sont souillés d'un peu d'amine liquide qui a abaissé légèrement le point de fusion (3 degrés). C'est l'amine secondaire, la *dicyclohexylamine*, $(C^6H^{11})^2NH$.

2° *Orthométhylcylohexylamines.* — L'hydrate d'hydrazine réagit sur la méthylcyclohexanone dans les mêmes conditions que sur la cyclohexanone. Le mélange des deux composés additionné

d'alcool est soumis à l'ébullition au réfrigérant ascendant pendant six heures. On enlève ensuite l'alcool par distillation; de l'eau se sépare; on la décante et le liquide huileux fractionné conduit à deux produits distincts : l'un bouillant à 205-210°, l'*orthométhylcyclohexanone-hydrazone :*



l'autre distillant à 276° sous la pression ordinaire (750 mm.); c'est la *cétazine de l'orthométhylcyclohexanone :*



ces deux corps se forment en quantités à peu près égales.

L'hydrogénation du mélange de l'hydrazone et de la cétazine s'effectue très facilement sans aucune perturbation sur le nickel à 180°. On recueille un liquide d'où le fractionnement permet d'isoler aisément, une amine primaire : l'*orthométhylcyclohexylamine*, $C^6H^{10}<^{CH^3\ (1)}_{NH^2\ (2)}$, bouillant à 150°, et une amine secondaire, la *di(orthométhocyclohexyl)amine*, qui distille à 268-270° : $(CH^3C^6H^{10})^2NH$.

La proportion des deux amines résulte du tableau suivant qui indique les températures des diverses fractions du liquide hydrogéné :

De 150° à 152°	10 p.
De 152° à 155°	2
De 155° à 160°	1
De 160° à 268°	1
De 268° à 270°	1

L'orthométhylcyclohexylamine est un liquide incolore à saveur amère, fortement alcalin au tournesol, rougissant la phtaléine du phénol. Elle se carbonate à l'air avec une rapidité extrême. Sa densité est $D^{11}_4 = 0,8836$. Sa solution éthérée fournit avec l'acide chlorhydrique, un chlorhydrate insoluble dans l'éther; il fond à 280°. Chauffée avec le chloroforme et la potasse alcoolique, elle donne la carbylamine.

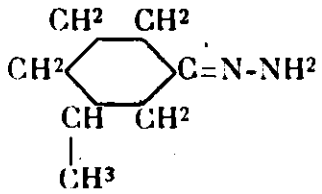
La di(orthométhocyclohexyl)amine, est très alcaline au tour-

nesol. C'est une huile incolore soluble dans les divers solvants organiques, qui fournit directement un chlorhydrate qui fond à 226° :

	Trouvé.	Calculé.
Cl 0/0	14.45	14.6

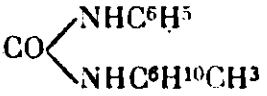
Cette base donne instantanément un précipité d'hydrate de cuivre lorsqu'on l'ajoute à une solution de sulfate de cuivre, et plus lentement un précipité d'hydrate d'argent dans une solution de nitrate.

3° *Métaméthylcyclohexylamines.* L'action de l'hydrate d'hydrazine sur la méthylcyolohexanone méta, en présence d'alcool, à l'ébullition, n'a fourni sensiblement qu'un seul produit, bouillant à 215-220°, la *métacyclohexanonehydrazone :*



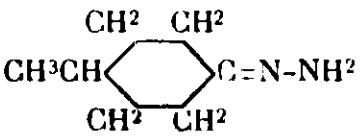
C'est un liquide visqueux qui s'hydrogène facilement sur le nickel à 180° en donnant presque exclusivement l'amine primaire, la *métaméthylcyclohexylamine*, $C^6H^{10}<^{CH^3\,(1)}_{NH^2\,(3)}$. Elle bout à 152° sous 750 mm. ; $D^{11}_4 = 0,8956$. Alcaline au tournesol, fait virer la phtaléine du phénol, se carbonate à l'air avec moins de rapidité que son isomère ortho. Elle fournit un chlorhydrate cristallisé en aiguilles, et donne la réaction de la carbylamine.

Par action de l'isocyanate de phényle, sur la solution de cette amine dans la ligroïne, il se forme une *phénylurée* cristallisée qui fond à 145° :

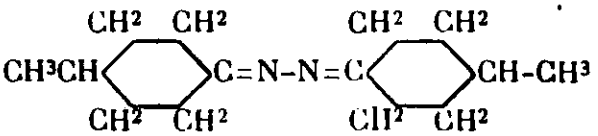


4° *Paraméthylcyclohexylamines.* En mélangeant la paraméthylcyclohexanone à de l'hydrate d'hydrazine, il se sépare une petite

(I)



(II)



quantité d'eau. On rend le mélange homogène par addition de 30 cc. d'alcool. Après 6 heures d'ébullition, on distille le produit. On peut isoler ainsi, l'*hydrazone* de la *paraméthylcyclohexanone*, qui bout à 215°, (I) puis la *cétazine* correspondante qui bout à 280-285° (II).

En entraînant par un fort courant d'hydrogène, le mélange de ces deux composés sur du nickel à 180°, on obtient sans aucune formation accessoire un mélange d'amines primaire et secondaire, la *paraméthylcyclohexylamine*, $C^6H^{10}<\begin{matrix}CH^3\ (1)\\NH^2\ (4)\end{matrix}$, qui bout à 153° sous 750 mm., et la *di(paraméthocyclohexyl)amine*, b. à 273°. On a recueilli par fractionnement des produits aminés :

De 153° à 155°	10 p.
De 155° à 160°	4
De 160° à 170°	1
De 170° à 275°	2 1/2
De 275° à 280°	2

Ces résultats montrent que l'amine primaire est de beaucoup la plus abondante. La paraméthylcyclohexylamine est une base alcaline forte, qui se carbonate à l'air avec une grande facilité D^{8}_{4} = 0,9057. Sa solution dans l'éther, additionnée d'acide chlorhydrique, donne immédiatement un chlorhydrate, cristallisé en belles lamelles brillantes fondant à 245° en noircissant :

	Trouvé.	Calculé.
Cl 0/0	23.83	23.74

La di(paraméthocyclohexyl)amine, également très alcaline au tournesol, précipite l'hydrate métallique des solutions de sulfate de cuivre et de nitrate d'argent. Elle fournit un chlorhydrate qui fond à 198°.

On voit que l'hydrogénation directe des hydrazones et des cétazines de la cyclohexanone et des méthylcyclohexanones, se fait avec une très grande facilité sur le nickel divisé à 180°. Elle conduit, sans aucune perturbation et avec des rendements très importants, aux amines primaires cycloforméniques, la cyclohexylamine et les méthylcyclohexylamines. On obtient en même temps une faible proportion d'amines secondaires.

Toutes les hydrogénations que nous avons décrites ont été effectuées sur le même nickel qui a conservé toute son activité. Il n'a jamais été mouillé par des produits liquides de condensation.

Cette méthode constitue jusqu'à présent le meilleur moyen d'atteindre les méthylcyclohexylamines primaires.

N° 29. — Recherches sur les variations de la teneur en manganèse des feuilles avec l'âge; par M. Gabriel BERTRAND et Mme M. ROSENBLATT.

(25.2.1922).

Les feuilles comptent parmi les organes végétaux les plus riches en manganèse, ainsi qu'il ressort des travaux de Pichard, de Passerini, de Jadin et Astruc, de ceux que nous avons nous-mêmes récemment publiés (1). Mais, tandis que Pichard semble admettre que les plus jeunes de ces organes sont ceux qui renferment le plus de métal, Jadin et Astruc émettent une opinion formellement opposée (2).

Or, si l'on se rappelle, d'une part, le rôle attribué au manganèse dans la constitution de la laccase et dans certains phénomènes oxydasiques, d'autre part, la richesse plus grande en laccase des jeunes feuilles que des vieilles (3), on est conduit à supposer que ce n'est pas chez ces dernières qu'il doit y avoir la plus haute teneur en manganèse, à moins qu'il intervienne dans l'enrichissement des feuilles en métal une raison physiologique nouvelle dont il serait alors intéressant de déterminer la nature.

Cette considération nous a engagé à examiner de très près les variations de la teneur en manganèse des feuilles avec l'âge.

Au lieu de doser le métal dans deux lots seulement de feuilles, jeunes et vieilles, comme cela avait paru suffisant à nos devanciers, nous avons opéré sur une série de feuilles, prises les unes à la suite des autres et au même moment sur les tiges. Dans quelques cas (fusain, troène), nous avons analysé comparativement des feuilles récoltées en été et en hiver. Pour le buis, nous avons, à la même époque, effectué deux séries parallèles de dosages, sur les feuilles d'arbrisseaux développés en deux endroits du jardin. Enfin, nous avons répété nos déterminations sur des espèces assez nombreuses et assez différentes, comprenant des plantes annuelles, bisannuelles et vivaces, herbacées et ligneuses, ces dernières à feuillage caduc ou persistant (4). Ces analyses nous ont montré que les variations de la teneur en manganèse des feuilles avec l'âge obéissait a des règles plus compliquées que celles apparues d'abord, soit à Pichard, soit à Jadin et Astruc.

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1922, t. 31, p. 125.

(2) *C. R.*, 1913, t. 156, p. 2023.

(3) Gabriel Bertrand, *Bull. Soc. chim.* (3), 1895, t. 13, p. 1095.

(4) Toutes les plantes examinées provenaient du jardin du laboratoire (à l'Institut Pasteur).

En rapportant les résultats obtenus à la matière fraiche et à la matière sèche des feuilles, les plantes que nous avons examinées se partagent, en effet, en quatre groupes.

Il y en a, comme la betterave et l'aucuba, chez lesquelles la proportion de manganèse semble maxima dès le début du développement de la feuille; la proportion diminue ensuite peu à peu, presque jusqu'à la fin, où elle se relève légèrement.

TABLEAU I (5).

	Matière sèche p. 100.	Cendres p. 100.	Manganèse en mgr. p. 100 gr. de matière		Cendres p. 100.
			fraiche.	sèche.	
Betterave (au début de la floraison).					
Feuilles :					
N° 1 (0,5-1 cm. de 1 gr.).....	22.10	3.39	1.00	4.53	27.9
2 (3,0 —).....	20.70	3.00	0.67	3.24	22.4
3 (5,0 —).....	20.70	2.89	0.61	2.94	21.1
4 (8,0 —).....	19.06	2.32	0.52	2.74	22.4
5 (15,0 —).....	17.04	2.86	0.43	2.53	15.1
6 (20,0 —).....	13.56	2.72	0.46	3.44	17.1
Aucuba (hiver).					
Feuilles :					
N° 1.....	29.30	3.11	0.53	1.80	16.9
2.....	27.30	3.08	0.41	1.50	13.4
3.....	29.12	2.94	0.35	1.20	11.9
4.....	27.86	3.10	0.33	1.20	10.8
5.....	27.39	2.62	0.27	1.00	10.5
6.....	28.18	3.01	0.25	0.90	7.7
7.....	27.00	2.68	0.27	0.90	8.9

Il y en a d'autres, telles que la rose trémière, le cytise, le lierre, le tabac des paysans, l'iris, le buis, l'if, qui se comportent à peu près comme la betterave, mais où le phénomène de relèvement final de la teneur en manganèse est plus rapide et peut devenir assez important (cytise, lierre, iris, buis) pour que les feuilles âgées arrivent à être plus riches que les jeunes.

(5) Les feuilles sont numérotées dans les tableaux à partir des plus jeunes.

TABLEAU II.

	Matière sèche p. 100.	Cendres p. 100.	Manganese en mgr. p. 100 gr. de matière		Cendres p. 100.
			fraîche.	sèche.	
Rose trémière (au début de la floraison).					
Feuilles :					
N° 1 à 5 (2-4 cm. de lg.).....	20.37	3.16	1.18	5.78	37.3
6 à 8 (6-8 —).....	20.48	3.16	1.03	5.06	32.8
9 à 11 (9-10 —).....	20.43	3.13	0.81	3.97	25.9
12 et 13 (11,5 —).....	20.69	3.40	1.01	4.85	29.6
14 et 15 (14,0 —).....	17.73	3.17	1.02	5.71	32.0
Cytise (printemps).					
Feuilles :					
N° 1 (1-2 cm. de lg.).....	26.57	3.53	1.63	6.13	16.1
2 (3-4 —).....	27.96	3.73	0.97	3.47	26.1
3 (4,5-5,5 —).....	26.66	3.18	1.30	4.87	40.8
4 (6-7 —).....	26.36	3.07	1.80	6.83	58.8
Lierre (été).					
Feuilles :					
N° 1 (1,5-2 cm. de lg.).....	23.95	1.87	0.70	2.92	37.5
2 (4,5-5 —).....	29.77	2.57	0.64	2.15	24.9
3 (6,5-7 —).....	28.99	2.78	0.78	2.68	28.0
4 (9,0 —).....	39.87	4.79	1.50	3.77	31.4
Tabac des paysans (à la floraison).					
Feuilles :					
N° 1.....	10.21	1.80	0.87	8.55	48.4
2.....	8.43	1.78	0.72	8.55	40.6
3.....	7.69	1.76	0.47	6.10	26.6
4.....	7.34	1.72	0.39	5.33	22.7
5.....	7.07	1.78	0.56	8.00	31.5
6.....	6.70	1.76	0.52	7.80	29.7
7.....	6.43	1.88	0.49	7.60	25.9
8.....	5.95	1.75	0.45	7.60	25.7
9.....	5.54	1.73	0.44	8.00	25.5
10.....	6.36	2.25	0.55	8.60	24.3

	Matière sèche p. 100.	Cendres p. 100.	Manganèse en mgr. p. 100 gr. de matière		Cendres p. 100.
			fraiche.	sèche.	
Iris (hiver).					
Feuilles :					
N° 1	13.42	1.54	0.27	2.00	17.5
2	11.80	1.40	0.21	1.80	15.2
3	12.74	1.76	0.26	2.00	14.5
4	13.49	1.90	0.24	1.80	12.8
5	13.20	1.86	0.29	2.20	15.7
6	13.92	1.85	0.28	2.00	15.1
7	14.42	1.89	0.32	2.20	16.8
Buis (hiver).					
Feuilles :					
N° 1	40.29	3.74	2.00	4.93	53.1
2	40.20	3.29	1.78	4.47	54.2
3	39.06	3.49	1.74	4.47	50.1
4	38.88	3.34	1.75	4.51	52.4
5	38.30	3.41	1.61	4.21	47.2
6	38.86	3.39	1.65	4.26	48.9
7	40.46	4.35	1.48	3.67	34.2
8	39.60	4.23	1.48	3.75	35.1
9-10	39.00	4.06	1.42	3.63	34.9
11-12	38.67	4.16	2.14	5.55	54.4
Buis (hiver) (6).					
Feuilles :					
N° 1	41.85	3.44	0.55	1.32	16.1
2	40.48	3.23	0.48	1.19	14.9
3	39.75	2.96	0.42	1.05	14.1
4	37.65	3.26	0.80	2.12	24.8
5	38.78	4.00	1.52	3.92	37.8
6	38.27	4.00	1.45	3.78	36.2
7	38.18	3.70	1.45	3.81	39.2
8	37.02	3.30	1.35	3.64	40.8
9-10	29.23	2.84	1.07	3.64	37.4
11-12	39.18	4.00	1.55	3.95	39.1

(6) Ces feuilles provenaient de buis plantés dans un endroit un peu spécial du jardin autour de la cheminée de la chaufferie.

	Matière sèche p. 100.	Cendres p. 100.	Manganèse en mgr. p. 100 gr. de matière		Cendres p. 100.
			fraîche.	sèche.	
If commun (hiver).					
Feuilles :					
N° 1-2	33.63	2.88	2.64	7.89	91.7
3-4	32.77	2.98	2.30	7.01	78.0
5-6	32.63	2.98	2.12	6.50	71.1
7-8	32.59	2.92	1.77	5.43	60.5
9-10	32.17	2.90	1.71	5.43	60.2
15-16	31.76	2.83	1.95	6.18	69.4
20-21	31.29	2.78	1.62	5.18	58.2
25-26	31.00	2.78	1.36	4.39	48.9
30-31	30.95	2 71	1.75	5.65	64.5
35-36	30.74	2.77	1.85	6.02	66.8
40-41	32.18	2.89	1.98	6.15	68.5
45-46	33.26	2.98	2.14	6.44	72.0
50-51	32.49	3.01	1.95	6.00	64.7
55-56	33.17	3.10	2.12	6.40	68.3
60-61	32.31	2.66	1.75	5.43	66.0
65-66	30.94	2.96	1 74	5.63	58.7
70-71	32.82	3.06	2.00	6.14	65.7

Un troisième groupe comprend les plantes, comme le fusain du Japon, le lilas, le marronier rouge, le sureau, le syringa, le troène, chez lesquelles la proportion du manganèse augmente d'abord rapidement, de telle sorte qu'elle est maxima chez des feuilles encore jeunes, puis va en diminuant d'une manière très nette, jusqu'à atteindre, dans certains cas, un chiffre inférieur à celui des plus jeunes feuilles. Chez le lilas, le syringa et le troène, la teneur reste cependant plus élevée à la fin qu'au début. (Voir tableau III, p. 350 et 351.)

Enfin, il y a un quatrième groupe, dans lequel figurent la clématite des bois et l'arbre de Judée, où la proportion de manganèse parait aller sans cesse en augmentant. (Voir tableau IV, p. 352.)

Les cendres donnent lieu à des observations analogues aux feuilles, mais les variations de la teneur en manganèse n'y sont pas toujours parallèles à celles qui se produisent dans les organes d'où elles proviennent.

TABLEAU III.

	Matière sèche p. 100.	Cendres p. 100.	Manganèse en mgr. p. 100 gr. de matière		Cendres p. 100.
			fraîche.	sèche.	
Fusain du Japon (hiver).					
Feuilles :					
N° 1-2	25.64	2.30	0.82	3.20	35.8
3-4	26.75	2.25	0.85	3.18	37.8
5-6	27.50	3.00	1.00	3.64	33.3
7-8	29.25	3.57	1.00	3.42	28.0
9-10	33.25	4.14	1.05	3.16	25.3
11-12	31.00	4.99	1.05	3.39	21.0
13-14	31.75	5.25	1.05	3.31	20.0
15-16	31.75	5.92	1.05	3.31	17.7
17-18	32.75	5.92	1.00	3.05	16.9
19-20	33.50	6.56	1.00	2.99	15.2
21-22	32.33	7.21	1.23	3.08	14.2
23-24	32.59	2.63	1.11	3.41	16.8
25-26	32.25	6.98	1.00	3.10	14.3
Fusain du Japon (été).					
Feuilles :					
2 cm. de lg.	22.17	2.12	0.32	1.43	15.0
3 —	24.65	2.56	0.39	1.57	15.0
4,5 —	26.66	3.85	0.34	1.25	8.7
6 —	32.04	4.54	0.26	0.80	5.7
Lilas (été).					
Feuilles :					
2 cm. de lg.	25.95	2.37	0.91	3.51	38.3
4 —	27.62	2.64	1.51	5.49	57.5
8 —	22.13	2.76	1.00	4.51	36.2
10 —	21.80	2.51	1.23	5.67	49.2
13 —	21.39	2.39	1.29	6.06	54.2
Marronnier rouge (été).					
Feuilles :					
3-7 cm. de lg.	26.46	2.67	1.40	5.29	52.3
7-8 —	25.53	2.67	1.69	6.65	63.6
8-10 —	26.41	2.57	1.37	5.18	53.2
10-16 —	29.52	3.00	1.38	4.70	46.2

	Matière sèche p. 100.	Cendres p. 100.	Manganèse en mgr. p 100 gr. de matière		Cendres p. 100.
			fraîche.	sèche.	
Sureau (été).					
Feuilles :					
1-2 cm. ee 1 gr.	17.72	1.56	0.70	1.97	44.9
4-7 —	16.43	1.65	0.70	4.26	42.4
8-12 —	16.60	2.05	0.86	5.21	42.0
Syringa (été).					
Feuilles :					
1-2 cm. de 1 gr.	23.18	2.65	0.90	3.88	33.9
2-3 —	22.76	2.74	0.93	4.10	34.1
4-5 —	19.83	3.25	1.14	5.73	34.9
6-10 —	18.67	2.89	0.94	5.04	32.5
Troène (été).					
Feuilles :					
1,5 cm. de 1 gr.	24.05	1.84	1.50	6.23	81.5
3,0 —	24.78	1.66	2.50	10.09	150.6
7,0 —	22.95	1.80	2.00	8.71	111.1
Troène (hiver).					
Feuilles :					
N° 1-2	27.00	2.84	1.50	5.55	52.7
3-4	25.00	3.37	1.75	7.00	51.9
5-6	24.25	3.49	1.87	7.73	53.7
7-8	22.50	3.69	1.95	8.66	52.8
9-10	23.75	3.61	1.87	7.89	52.0
11-12	23.75	3.68	1.87	7.89	51.0
13-14	22.50	3.67	1.75	7.77	47.6
15-16	23.50	3.64	1.50	6.66	41.2

Cela tient évidemment à ce que les phénomènes d'absorption et de migration ne sont pas quantitativement les mêmes pour toutes les substances minérales. Un certain nombre de recherches, auxquelles nos analyses apportent une importante contribution, tendent à établir l'indépendance qui existe à cet égard entre les divers métalloïdes et métaux qui entrent dans la composition des plantes. En ce qui concerne le manganèse, nous avons trouvé que les jeunes feuilles, récoltées dès le début ou peu après, laissent généralement des cendres plus riches que ne le font les feuilles âgées. Ainsi, parmi las 17 espèces de feuilles étudiées par nous,

deux seulement, celles de cytise et de clématite, ont fait exception à cette règle. Les feuilles de buis ont laissé tantôt des cendres moins riches à la fin, tantôt des cendres plus riches.

TABLEAU IV.

	Matière sèche p. 100.	Cendres p. 100.	Manganèse en mgr. p. 100 gr. de matière		Cendres p. 100.
			fraiche.	sèche.	
Clématite des bois (été).					
Feuilles :					
0,5-1 cm. de l gr.	23.21	2.06	0.40	1.71	19.3
2-3,5 —	21.93	2.65	0.65	2.97	24.6
4-5 —	22.39	3.24	0.66	2.94	20.3
5,5-7 —	20.52	3.14	1.28	6.22	40.7
Arbre de Judée (été).					
Feuilles :					
N° 1	27.22	1.36	0.45	1.66	33.2
2	28.90	1.72	0.57	1.98	33.3
3	26.88	1.68	0.68	2.51	40.2
4	23.64	1.68	0.52	2.18	30.9
5	22.93	2.57	0.81	3.51	31.4

Il est probable que les différences individuelles, la saison, le terrain, l'exposition même, modifient dans une certaine mesure la marche et l'intensité du phénomène d'accumulation du manganèse dans les organes des plantes, que ces causes puissent aller jusqu'à changer la place de telle ou telle espèce dans les groupes que nous avons distingués. Mais ce ne sont là que des questions de détail. Ce qui se dégage le plus nettement de l'ensemble des recherches que nous venons de présenter, c'est que la teneur en manganèse présente un maximum dans la première période du développement de la feuille, parfois dès l'apparition de celle-ci, d'autres fois peu de temps après. La teneur en métal subit dans la suite un fléchissement plus ou moins accentué et plus ou moins prolongé; souvent, enfin, on assiste à un relèvement final, tantôt faible, tantôt assez marqué pour que la proportion de métal contenue dans l'organe soit plus grande à la fin qu'au début. Il serait intéressant de déterminer dans quelle mesure le premier maximum est en rapport avec les fonctions de la feuille, par exemple, avec son activité respiratoire; de rechercher, ensuite, si le second maximum ne correspond pas seulement au dépôt d'un excès de métal devenu inutile, peut-être même nuisible.

L'AGE DES MINÉRAUX

D'APRÈS LA THÉORIE DE LA RADIOACTIVITE

Conférence faite devant la Société Chimique de France (Strasbourg, 14 mai 1920)

Par Mlle Ellen GLEDITSCH

Maître de Conférences à l'Université de Christiana

On dit qu'on ne doit jamais demander son âge à une femme, pourtant il y a là une question que nous posons souvent à notre mère à tous, à la terre. Cette question nous a toujours passionné — quel âge a la terre? Il faut ajouter que son âge est si grand que très probablement elle sera flattée en nous donnant des renseignements, tout en constatant qu'elle est toujours aussi valide qu'autrefois. — Mais, si j'ose aborder aujourd'hui une question qui — dirait-on — regarderait plutôt un minéralogiste ou un géologue, c'est que tout dernièrement l'étude des corps radioactifs a pu fournir quelques données relatives à la question, données auxquelles il faut accorder certainement quelque confiance, vu la précision obtenue généralement dans ce domaine de la science, et desquelles on doit dire en même temps qu'elles nous causent quelque surprise.

Pour être à même de vous exposer ces données, il va falloir d'abord mentionner très brièvement certaines propriétés des éléments, dits radioactifs. Ces éléments sont lumineux, ils dégagent de la chaleur, ils émettent des particules douées d'une très grande vitesse; ils provoquent des radiations extrêmement subtiles qui traversent facilement de grandes épaisseurs de matière. Or, toutes ces manifestations d'énergie se produisent d'une manière spontanée; aucune influence extérieure n'y intervient.

Ces phénomènes qui parurent au début si surprenants et quelquefois déconcertants, sont reliés par la théorie de la transformation

des atomes, qui donne en même temps une explication simple de l'origine de l'énergie prodigieuse mise en jeu. Cette théorie, indiquée déjà par Pierre Curie et Mme Curie, fut mise sous une forme précise par MM. Rutherford et Soddy en 1903, et elle est aujourd'hui corroborée par tant de faits qu'on pourrait presque dire qu'elle est prouvée; aussi est-elle généralement admise.

Les éléments radioactifs se distinguent de tous les autres éléments chimiques en ce qu'ils sont soumis aux changements profonds qui amènent leur disparition et la création d'éléments nouveaux. Ces changements sont accompagnés d'un rayonnement dont on sait mesurer l'intensité avec exactitude, et qui permet, par conséquent, de suivre la transformation de l'élément. Le radium, p. ex., est un élément, un métal alcalino-terreux; dans les sels de radium, il se forme continuellement un élément nouveau, sans qu'aucun corps y entre, sans qu'aucune influence extérieure intervienne : l'émanation du radium.

Celle-ci est un gaz qui suit les lois connues des gaz ordinaires; en même temps elle est radioactive, elle émet des rayons. Mais son rayonnement *diminue* et diminue avec une vitesse déterminée. En disparaissant, l'émanation couvre les parois du vase dans lequel elle fut enfermée d'un troisième élément radioactif, un métal qu'on appelle le radium A.

Ces corps se manifestent principalement par leur rayonnement; ils émettent des rayons formés, soit par une véritable émission des particules portant des charges électriques, les rayons α et β, soit par des perturbations électro-magnétiques, les rayons γ.

Nous allons admettre avec M. Rutherford que la disparition et la création de ces corps sont causées par de véritables changements dans les atomes mêmes des corps. Pendant chaque unité de temps, une fraction des atomes présents subit une transformation en faisant en quelque sorte explosion. Souvent la transformation consiste en une fragmentation de l'atome en deux autres atomes, dont l'un est l'atome d'un corps nouveau, l'autre est un atome d'hélium chargé d'électricité; il forme la particule α. Dans d'autres cas, la transformation consiste en une modification de la constitution interne de l'atome, pendant laquelle des électrons sont lancés à de grandes vitesses, les rayons β. Il faut croire que l'atome qui se détruit, ne réalise pas une configuration stable; il explose, et il se fait des déplacements dans l'atome d'où résulte un atome chimiquement différent de celui qui vient de se détruire. Souvent l'atome formé est encore instable et se transforme de nouveau. Il se produit ainsi toute une série de transformations

jusqu'à ce qu'on arrive à un atome ayant un édifice atomique stable.

La transformation atomique étant accompagnée d'une émission de rayons, on est à même de l'observer. En réalité l'intensité d'une certaine espèce de rayonnement est proportionnelle au nombre d'atomes transformés dans un temps donné. Il a été prouvé, par une expérience directe sur l'émanation du radium, qu'elle subit une destruction spontanée avec diminution de volume, qui suit la même loi que celle de la décroissance de son activité.

Cette loi, d'après laquelle se produit toutes les transformations radioactives, est une loi exponentielle. Si N_0 atomes de la substance existent au temps $t = 0$, et N atomes après un certain temps, t, la transformation est exprimée par :

$$N = N_0^{-\lambda t}$$

ou e est la base des logarithmes naturels, et λ est le coefficient de vitesse de la transformation.

En différentiant on aura :

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N$$

c'est-à-dire que le nombre d'atomes qui se détruit dans l'unité de temps est proportionnel au nombre d'atomes encore existants. λ aura donc une signification physique intéressante. Il sera égal à la fraction des atomes qui se transforme; il est généralement nommé *constante radioactive*.

Les corps actifs ont des constantes radioactives de valeurs très différentes; mais, pour une même substance, λ a toujours la même valeur. Les constantes radioactives se montrent de plus absolument indépendantes des conditions extérieures; elles ne sont influencées par des variations ni de température, ni de pression, elles sont, en outre, indépendantes de la concentration de la matière radioactive. Il y a là un caractère tout à fait spécial aux phénomènes de radioactivité qui est à rapprocher de la nature atomique de celle-ci.

La transformation radioactive peut être envisagée de la manière suivante. Si la moitié d'un certain nombre d'atomes se transforme dans une espace de temps donné, la moitié de ceux qui restent intacts, se transformera dans le même intervalle de temps consécutif, la moitié de ceux qui restent encore intacts dans le troisième intervalle de temps égal. La moitié de la substance mettra

toujours le même temps à disparaître. Cet intervalle de temps est appelé la *période* de la substance, et on la désigne par T. La relation entre cette constante et la constante radioactive est très simple :

$$T = \frac{1}{\lambda} \log \text{nat. } 2$$

Les corps actifs ont des périodes de valeurs très différentes, il y en a qui ont des périodes de durée excessivement courte, des fractions de seconde; il y en a d'autres pour lesquelles les périodes s'étendent à des milliers ou même des millions d'années.

Dans une série de corps radioactifs, liés ensemble par une filiation de genèse, il existe des relations spéciales entre les quantités présentes des différents membres. Supposons qu'un corps actif A se transforme, en donnant un corps B qui est aussi actif et se transforme à son tour poar donner un corps C et ainsi de suite. Supposons ensuite que le corps A ait une vie beaucoup plus longue que celle des autres corps et qu'au début il existe seul; il convient alors d'admettre qu'un nombre constant d'atomes du corps B est formé par unité de temps. La quantité de B qui est d'abord nulle, ira en augmentant; mais B disparait également, étant actif, et cette disparition est proportionnelle à la quantité présente de B. Après quelque temps la quantité de B qui se détruit par unité de temps, sera égale à la quantité formée par A, et le rapport entre A et B ne changera plus. On dit alors qu'il y a équilibre radioactif entre A et B. Si, d'autre part, B se détruit en donnant C, la quantité de ce dernier sera d'abord nulle et ira ensuite en augmentant. Mais en même temps C se détruit en son tour, et après quelque temps l'équilibre s'établira entre B et C et, par conséquent, entre A et C.

Le nombre d'atomes C, formé par unité de temps, est égal au nombre d'atomes B détruit et égal au nombre d'atomes B formé, par conséquent égal au nombre d'atomes A détruit. Il se transforme donc par unité de temps *le même nombre d'atomes de toutes les substances en équilibre*; il s'en suit que toutes les substances de la série ont alors la même loi de décroissance, savoir celle de la substance mère à longue vie :

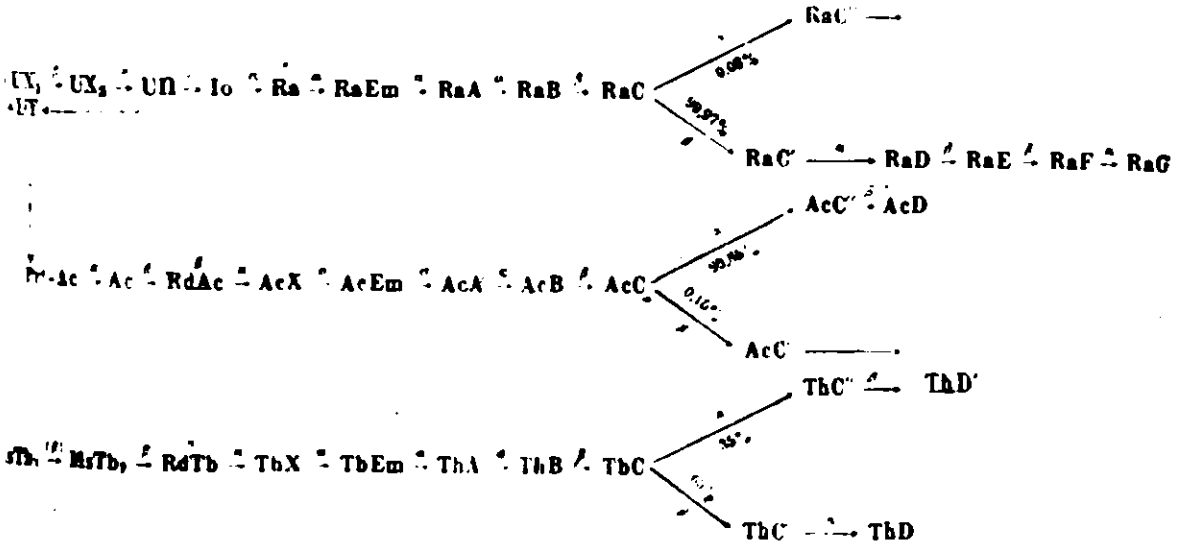
$$N_A \lambda_A = N_B \lambda_B = N_C \lambda_C \ldots\ldots$$

Quand l'équilibre radioactif s'est établi, les quantités de toutes les substances conservent entre elles des rapports constants.

Parmi les corps radioactifs, il en existe un grand nombre possédant une vie fort longue. Afin d'avoir l'occasion d'étudier ces corps en équilibre avec les autres produits de la série, on a eu recours aux minéraux radioactifs. Ceux-ci étant en partie d'un âge très ancien, on a lieu, en tout cas, d'espérer que tous les produits de désintégration seraient ici en état d'équilibre, et s'il en est ainsi, il s'en suit que les rapports entre eux sont constants.

Le tableau 1 montre les séries des corps radioactifs. La destruction progressive en ressort clairement, et on est en même temps surpris de voir combien grand est le nombre de corps actifs. Pour la plupart de ces corps nous pouvons indiquer certaines propriétés chimiques et physiques; pour tous nous sommes en état de préciser la forme et l'intensité de leur rayonnement, et ce qui les caractérise le mieux, le coefficient de vitesse de leur destruction ou leur constante radioactive.

TABLEAU I.



Il y a, comme on voit, trois séries de corps : l'une dérive de l'*uranium*, la deuxième du *thorium*; la troisième qu'on appela jusqu'à ces jours la série de l'actinium, aujourd'hui peut-être mieux la série du *protactinium*, est certainement liée d'une manière étroite à celle de l'uranium, et en forme probablement

une branche. Ceci toutefois n'est pas encore établi d'une manière certaine.

Il ressort du tableau une irrégularité qui se produit après les membres C de toutes les séries : il y a des bifurcations. A chaque transformation, il ne se forme généralement qu'un corps nouveau, radium A se transforme intégralement en radium B et ainsi de suite. Mais le radium C donne naissance à deux corps différents, le radium C′ et le radium C″. On admet qu'un certain nombre des atomes du radium C subit une transformation accompagnée d'une émission de rayons α, et que le reste subit une autre transformation accompagnée d'une émission de rayons β. Il n'y a qu'une petite partie, 0,03 0/0, qui est transformée en radium C″, celle-ci et les produits de désintégration qui en dérivent n'auront donc pratiquement aucune importance. Dans la série du thorium il en est autrement, puisque les deux branches ont une importance du même ordre de grandeur.

Quand on regarde ces séries d'éléments et pense aux destructions successives qu'ils subissent, une question se pose tout naturellement : Où finira-t-on? Ne faut-il pas croire qu'il y ait une fin à ces explosions renouvelées? Après un certain temps ne se réalisera-t-il pas un édifice atomique stable?

On voit d'après le tableau que la branche principale de la série de l'uranium finit par un certain radium G. Pour l'autre branche de la série, ainsi que pour les autres séries, je n'ai pas osé être aussi affirmative; elles se terminent par des points d'interrogation.

On sait, depuis quelque temps déjà, que le radium F ou le *polonium* se transforme en donnant un corps inactif; la décroissance de son activité le prouve. Il est évident que dans les minéraux anciens uranifères, un tel produit final doit s'accumuler, et si on n'y constate pas la présence de quelque corps inconnu, on est autorisé à croire qu'un corps déjà connu et commun à tous ces minéraux est le produit final de la série. M. B. Boltwood a eu l'idée que ce corps fut le plomb, et des analyses des minéraux uranifères ont pleinement confirmé son idée. Premièrement le plomb s'est montré un élément constitutif essentiel des minéraux d'urane, deuxièmement la quantité de plomb par rapport à l'uranium augmente avec l'âge des minéraux, exactement comme il faudrait s'y attendre si le plomb était le produit final de la série.

D'autre part, on voit qu'en partant du radium, le produit final est formé après un certain nombre de transformations, dont cinq accompagnés de l'émission d'une particule α qui n'est autre qu'un atome d'hélium chargé d'électricité. Donc, le corps devrait montrer un poids atomique de 206, c'est-à-dire : le poids atomique du radium, 226, moins cinq fois le poids atomique de l'hélium, 4 ; or 226 — 20 donne 206, qui s'approche du nombre du poids atomique du plomb. Ce calcul semblait donc au premier abord corroborer les résultats de l'étude sur les minéraux.

Il y avait à cette époque bien des personnes qui trouvaient qu'on allait un peu loin quand on prétendait avoir confiance en un poids atomique obtenu par un pareil calcul. Mais nos études ultérieures dans le domaine de la radioactivité n'ont fait qu'augmenter encore davantage la confiance en ces calculs, puisque ceux-ci ont pu être vérifiés par des expériences directes. Le poids atomique de l'émanation du radium a été déterminé et s'est montré égal à 222, donc inférieur de 4 unités au poids atomique du radium, correspondant au départ d'une particule α. Des expériences sur le rayonnement γ du radium D indiquent à celui-ci un poids atomique de 210, également prévu par le calcul, émission de quatre particules α, partant du radium.

Notre confiance en ce mode de calcul est donc devenue plus grande, assez grande même pour nous faire douter de l'identité du produit final, ayant suivant le calcul un poids atomique de 206, avec le plomb ordinaire de poids atomique 207,15.

Les doutes furent justifiés. Il a été prouvé dernièrement, par expérience directe, qu'il se trouve dans les minéraux d'urane un certain corps, le radium G, qui a un poids atomique très proche de 206, et qui a cependant les mêmes propriétés chimiques et, en partie, les mêmes propriétés physiques que le plomb.

Ceci, évidemment, a causé une vive surprise aux chimistes, il nous est plutôt dur d'admettre qu'il puisse exister deux corps ayant des poids atomiques nettement différents, tout en ayant les mêmes propriétés chimiques et physiques. Mais, depuis quelques années, plusieurs cas analogues se sont présentés, et nous admettons aujourd'hui que de tels corps existent ; nous les désignons comme *isotopes*. Bien que cette question offre un très grand intérêt, je ne veux pas m'y attarder, mais je tiens à insister sur le fait que, bien que le radium G et le plomb aient des poids atomiques différents, une analyse chimique ne peut nous dire si nous avons affaire à l'un ou l'autre ou à un mélange des deux. Le chimiste, si habile qu'il soit, ne dose qu'un corps.

Pendant les transformations actives il se forme aussi un autre corps inactif, c'est l'hélium. On sait qu'un grand nombre de transformations sont accompagnées d'une émission de particules α, et les particules α ne sont autre chose que des atomes d'hélium portant des charges électriques. L'hélium doit donc s'accumuler partout où il y a des corps actifs, notamment dans les minéraux actifs. Or, c'est un fait connu depuis longtemps déjà que les minéraux d'urane et de thorium contiennent de l'hélium en quantités notables.

Dans les minéraux anciens, l'équilibre radioactif est établi. Nous savons alors que des atomes des différents corps une quantité égale se détruit pendant chaque seconde. Et, étant donné qu'*une* particule α est émise lors de la transformation d'*un* atome, cela revient à dire que tous les corps qui émettent des rayons α en émettent le même nombre par seconde.

Une des plus belles expériences réalisées en ces temps derniers, c'est l'énumération des particules α. On est même arrivé à les énumérer par deux méthodes différentes, et l'accord entre les résultats obtenus est très satisfaisant. On a fait ainsi une énumération des particules α émises par l'uranium seul et par l'uranium en équilibre avec ses produits de désintégration. On a trouvé qu'un gramme d'uranium en équilibre émet $9,7 \times 10^4$ particules α par seconde, ce qui correspond à une production d'hélium de $1,88 \times 10^{-11}$ grammes par an, ou de $10,7 \times 10^{-8}$ cc. par an. L'uranium seul émet un huitième de cette masse d'hélium et le reste est émis par les sept corps actifs à rayonnement α, qui sont formés par la désagrégation successive de l'atome d'uranium.

La quantité d'hélium produite par l'uranium en équilibre a pu également être déterminée par voie expérimentale. M. Strutt a mis en solution une certaine quantité de minerai uranifère, puis il a éliminé de la solution toute trace d'hélium et il l'a laissée en vase clos pendant un certain temps, au bout duquel l'hélium formé fut enlevé et son volume mesuré. Une quantité de minerai correspondant à un gramme d'uranium en équilibre donnait par an $10,6 \times 10^{-8}$ cc. d'hélium, valeur qui est en bonne concordance avec celle trouvée par le calcul.

Une telle vérification expérimentale n'existe pas pour la formation du radium G. Toutefois on peut se servir des données obtenues pour l'hélium pour calculer la quantité de radium G qui doit être formée par an. L'atome d'uranium forme un atome de radium G après avoir émis 8 atomes d'hélium, donc 8 atomes d'hélium sont formés en même temps qu'un atome de radium G.

D'un gramme d'uranium on aura par an :

$$10.7 \times 10^{-8} \text{ cc. d'hélium}$$

$$1.88 \times 11^{-11} \text{ gr. d'hélium}$$

$$1.21 \times 10^{-10} \text{ gr. de radium G}$$

$$\left(\frac{1}{8} \cdot \frac{226}{4} \cdot 1.88 \times 10^{-11} = 1.21 \times 10^{-10}\right)$$

Si le radium G et l'hélium présenta dans un minerai uranifère ont été formés par la transformation de l'uranium y contenu, et si cette opération s'est effectuée avec une vitesse constante, on doit pouvoir être à même de calculer, d'après les rapports radium G -uranium et hélium-uranium, l'âge du minerai. Les quantités formées, cependant, ne sont pas constantes, étant donné que la vitesse de transformation de l'uranium est à chaque instant proportionnelle à la masse d'uranium non transformée, et l'uranium étant actif, sa masse diminue; par conséquent, les masses des produits de transformation qui se forment, iront en diminuant avec le temps. D'autre part, la transformation de l'uranium s'effectue d'une manière si lente qu'il y a lieu, pratiquement, de faire abstraction du changement; au bout de 400 millions d'années la vitesse initiale de transformation n'aura baissé que de 5 0/0. Toutefois rien ne s'oppose à tenir compte de ce petit changement, ce qui a été fait dans les calculs d'âge que je donnerai plus tard.

Approximativement l'âge d'un minerai est calculé de la manière suivante :

$$\frac{\frac{He}{Ur}}{10.7 \times 10^{-8}} \text{ ans} \qquad \text{ou} \qquad \frac{He}{Ur} \times 9.3 \text{ millions d'ans}$$

et

$$\frac{\frac{\text{Radium G}}{Ur}}{1.21 \times 10^{-10}} \text{ ans} \qquad \text{ou} \qquad \frac{\text{Radium G}}{Ur} \times 8200 \text{ millions d'ans}$$

Il est évident que telles déterminations d'âge ne sont possibles qu'à condition :

1. Que le plomb et l'hélium n'aient pas été présents lors de la formation du minerai;

2. Que ni le plomb ni l'hélium (ni des substances à même de les

former) n'aient été introduits ou enlevés du minerai par une influence extérieure quelconque ;

3. Que le plomb ou l'hélium n'aient pas été formés par d'autres transformations radioactives que celles qu'on a prises en considération.

Il convient donc de faire remarquer, tout d'abord, qu'on sait depuis longtemps que l'hélium est formé tant par la désintégration du thorium que par celle de l'uranium, et aussi a-t-on tenu compte de ce fait quand il s'agissait, dans les ouvrages plus anciens, de déterminer l'âge d'un minerai. Par contre, a-t-on été fort hésitant vis-à-vis de la question de savoir s'il était formé aussi par la désintégration du thorium un isotope de plomb stable. Dans les déterminations antérieures, tantôt on était d'avis qu'il n'en était rien, tantôt on admettait la formation d'un isotope de plomb du thorium, mais alors en quantité incorrecte. Il s'ensuit que les déterminations plus anciennes sont entachées d'un certain nombre d'erreurs.

Les deux premières conditions citées plus haut nécessitent un exposé sommaire de la manière dont on comprend actuellement la formation des minéraux.

Une description détaillée se trouve dans : « *The Age of the Earth* », par M. A. Holmes, ouvrage dans lequel j'ai cherché essentiellement les renseignements minéralogiques et géologiques, que je vais donner.

On est à même de déterminer, au moyen de certaines recherches, si un minerai possède le même âge que la roche dans laquelle il se rencontre ou s'il est plus âgé que celle-ci. Dans la plupart des roches éruptives, les minéraux accompagnants sont du même âge que la roche, ils remontent à l'époque où le magma de la roche s'est solidifié. Les minéraux, par contre, qui se trouvent dans les roches sédimentaires, ont été formés à une époque bien antérieure à celle où la roche s'est stratifiée; en général ils ont été formés d'une roche éruptive et par là ils sont originaires du magma auquel celle-ci a dû sa formation.

C'est ainsi qu'on peut considérer comme primaires les minéraux des roches éruptives, et ils proviennent de la cristallisation d'une masse fondue. Une telle masse fondue constitue une solution d'un certain nombre de constituants, dont quelques-uns ne garderont leur solubilité qu'autant que la solution sera très diluée; par conséquent, les minéraux composés de ces constituants cristalliseront d'abord. La masse fondue demeurante, ne restera pas toujours homogène, certains des corps rares se sépareront et

formeront leur magma particulier. Le plus souvent c'est celui-ci qui se solidifiera le dernier et dont sont formés, ainsi qu'il est généralement admis, les pegmatites et les minéraux de druses.

L'uranium et le thorium sont des corps dont la solubilité dans le magma est relativement petite. Une moindre partie de ces corps participera à la formation des minéraux, tels, p. ex., que le zircon et l'apatite qui cristallisent les premiers. Bientôt cependant, la solubilité de l'uranium et du thorium dans le restant de la masse fondue est surpassée, et ils sont rejetés dans un magma particulier, et de celui-ci se formeront alors plus tard les minéraux uranifères et thorifères, en même temps que des pegmatites.

Lors de la formation des minéraux, la question se pose aussi au sujet de la répartition du plomb et de l'hélium qu'on peut supposer avoir été présents dans le magma en fusion. L'hélium étant un gaz, il y a tout lieu de croire qu'il s'échappera, au moins en grande partie; c'est donc probable que les minéraux uranifères et thorifères commenceront leur existence sans contenir d'hélium en quantités appréciables. Le plomb aussi parait être rejeté, tant du magma primaire, que du magma secondaire; il n'est pas un élément constitutif des roches éruptives, bien qu'il puisse s'y trouver en des quantités infiniment petites. La plus grande partie du plomb forme des minerais de plomb proprement dits, et surtout de la galène.

La présence du plomb et de l'hélium dans les *roches ordinaires* est donc possible, d'abord ces corps pourront y avoir été introduits en petites quantités au moment de la transformation de l'uranium et du thorium dans le minéral. Le plus souvent les quantités initialement présentes seront supérieures à celles qu'on pourra imaginer avoir été formées par des destructions radioactives, et une détermination d'âge de la roche, basée sur le contenu de plomb ou d'hélium, donnerait des valeurs absolument fausses.

Il en est tout autrement des minéraux uranifères et thorifères, proprement dits. Dans ceux-ci, on pourrait fort bien imaginer l'hélium et le plomb accumulés en des quantités telles que la teneur initiale des deux corps devient relativement négligeables. En fait d'exemple, il convient de citer que le zircon contient cent fois plus d'hélium que la roche environnante, et que les véritables minéraux d'urane ou de thorium peuvent en contenir mille fois autant.

Une autre question s'impose ensuite. Peut-on être sûr que les quantités d'hélium et de plomb ne disparaîtront pas de nouveau

des minéraux? Le fait est que l'hélium est facilement dégagé des minéraux et qu'une certaine quantité se dégage toujours, tant de la surface que des fentes et des crevasses des minéraux; et l'on est absolument dépourvu de moyens permettant de déterminer le pourcentage d'hélium, qui se dérobe ainsi à notre attention. C'est ainsi qu'un minéral ne possèdera guère jamais toute la quantité d'hélium formé, et, par conséquent, les déterminations d'âge basées sur la teneur en hélium ne donneront que des *valeurs minima*.

Le plomb et le radium G, cependant, ne disparaissent pas aussi facilement des minéraux que l'hélium. Il est vrai que les minéraux sont souvent sujets à des altérations sous l'influence des gaz de l'atmosphère et des eaux vives, mais dans la plupart des cas, on sera à même de déterminer si de tels changements ont eu lieu, et en ce cas on saura aussitôt qu'une détermination d'âge quelconque sera nulle. Certains minéraux, toutefois, sont fort denses et d'une extrême résistance; ils présentent une inaltérabilité presque absolue. Lorsque, pour une détermination du rapport plomb-uranium, on choisit de tels minéraux primaires et inaltérés, on a tout lieu d'espérer que les valeurs d'âge calculées ne s'éloigneront pas sensiblement de la vérité.

Il paraît en somme qu'on ne puisse guère faire des objections bien fondées à l'application de notre méthode de calcul. Mais vous allez voir qu'en l'appliquant on arrive à des résultats qui ne laissent pas de doutes sur son bien-fondé.

Les calculs d'âge basés sur les déterminations du rapport helium-uranium ont été fait principalement par M. Strutt. Il a déterminé, dans un grand nombre de minéraux, la teneur en uranium et en hélium. Parmi les minéraux qu'il a ainsi examinés, je mentionnerai ici particulièrement une série de zircons de provenance différente. Un grand intérêt s'attache à cette étude étant donné premièrement que les zircons sont des minerais très denses et peu altérables, et deuxièmement qu'on a pu donner aux roches éruptives qu'accompagnent les zircons choisis, un âge à peu près certain.

Les résultats sont donnés sur le tableau 2. On voit que souvent les zircons contiennent aussi du thorium ; M. Strutt a déterminé alors la quantité d'oxyde d'uranium donnant une quantité d'hélium égale à celle donnée par l'oxyde de thorium trouvé, et il l'a ajouté à l'oxyde d'uranium révélé déjà par l'analyse. Cette *quantité totale*

TABLEAU 2.

Provenance.	Par gramme de zircone. Hélium cc. × 10^{-4}.	U_3O_8 gr. × 10^{-4}.	ThO_2 gr. × 10^{-4}.	Total U_3O_8 gr. × 10^{-4}.	Rapport $\frac{\text{Hélium}}{\text{Uranium}}$.	Système géologique.	Age en millions d'ans.
Mt. Somma, Vésuve	< 0.4	38	—	—	< 0.01	Pleistocène	0.1
Mayen, Eifel	1.14	12.7	0	12.7	0.09	Pleistocène	1
Campbell I. N. Z	0.807	3.17	8	3.62	0.223	Pliocène	2.5
Expailly, Auvergne	2.12	3.72	0	3.72	0.570	Minocène	6.3
Brevik, Norvège	98.8	13.3	32.7	20.0	4.94	Dévonien	54
Cheyenne Canon, Colorado	193.0	12.8	11.4	15.1	12.8	Cambrien / Archéen	141
Green River, N. Carolina	255.0	12.9	30.1	19.0	13.4	Carbonifèrien / Archéen	147
Urale	300	6.34	46.5	15.8	19.0	Prédévonien	209
Ceylon	210	6.57	19.8	10.6	19.8	Archéen	286
Bluo Ground, Kimberley	323	10.8	1.32	11.1	29.2	Archéen	321
Sebastopol, Ontario	114	1.83	0.92	2.02	56.6	Archéen	622

NOTA. — A certains endroits les noms de deux périodes géologiques sont donnés; ceux-ci signifient les limites entre lesquelles l'âge du minerai doit tomber.

d'oxyde d'uranium se trouve dans la quatrième colonne du tableau. Dans la cinquième, on a le rapport hélium-uranium, c'est-à-dire le nombre de centimètres cubes d'hélium correspondant à un gramme d'oxyde d'uranium.

Il faut ici insister sur le fait que l'*ordre*, qui s'établit dans cette série de zircons, par suite des valeurs grandissantes du rapport hélium-uranium, suit, d'une manière absolument fidèle, celui établi depuis longtemps déjà par les géologues pour les périodes géologiques auxquelles appartiennent ces mêmes zircons. Les nombres qui donnent l'âge absolu des zircons n'ont, vis-à-vis de ce fait extrêmement important, qu'un intérêt secondaire. Il faut aussi se rappeler qu'ils ne doivent être considérés que comme des *valeurs minima*.

Je dois dire, à ceux qui connaissent les publications de M. Strutt, que les périodes géologiques et les âges ajoutés n'y sont pas présentés de la même manière qu'ici. Les résultats ont été recalculés par le géologue anglais, M. Holmes, qui se base sur une bibliographie plus récente.

Nous allons passer à des calculs d'âge basés sur des déterminations du rapport plomb-uranium. M. Boltwood a attiré l'attention sur le fait qu'il existe parmi les minéraux radioactifs, analysés par des chimistes différents et classifiés par lui, des groupes montrant un rapport plomb-uranium singulièrement constant. Les groupes consistaient le plus souvent en des minéraux de la même provenance et aussi de la même origine. Quelques-uns de ces groupes sont représentés dans les tableaux 3, 4, 5 et 6. Il faut cependant signaler que M. Boltwood, dans son premier ouvrage, n'a pas tenu compte de la décroissance de l'uranium dans les espaces de temps écoulés. Les rapports donnés ici ont été recalculés en tenant compte de ce fait.

TABLEAU 3.

Uraninites de Gladstonbury, Conn. U. S. A.

Uranium.	Plomb.	$\frac{\text{Plomb}}{\text{Uranium}}$
70	2.9	0.041
70	3.0	0.042
70	2.8	0.039
72	3.0	0.041
72	2.9	0.040

Sur le tableau 3 sont réunis les résultats d'analyse d'un certain nombre d'uraninites cristallines primaires, qui ont été trouvées dans les carrières de feldspath à Glastonbury et Portland en Connecticutt, U.S.A. La pegmatite, où le minéral se rencontre, est accompagnée d'un granit qui a pénétré dans les roches sédimentaires de la période carboniférienne. Il s'ensuit que la pegmatite doit être plus jeune que ces derniers et appartenir probablement à la période carboniférienne supérieure. On ne peut s'empêcher de remarquer la constance du rapport plomb-uranium. Le calcul d'âge conduit au nombre 340 millions d'ans.

On a trouvé des uraninites cristallines aussi à un autre endroit en Connecticutt, à Branchville (tableau 4). Les roches, dans lesquelles ont pénétré des granits minéralifères, sont siluriennes ou ordoviciennes et l'éruption a probablement eu lieu vers la fin de l'époque ordovicienne. Les géologues nous diront donc que ces uraninites sont plus anciennes que les précédentes et, comme on le voit, les rapports, tout en étant d'une constance remarquable, ont des valeurs plus élevées. En effet, le calcul d'âge basé sur le rapport conduit au nombre 430 millions d'ans.

TABLEAU 4.

Uraninites de Branchville Conn. U. S. A.

Uranium.	Plomb.	$\frac{\text{Plomb}}{\text{Uranium}}$.
74	4.0	0.052
75	4.0	0.051
74	4.0	0.052
66	3.5	0.051

Les deux tableaux suivant (5 et 6) donnent les résultats d'analyse de deux groupes de minéraux norvégiens. Le premier comprend des uraninites d'un terrain éruptif près de Moss; on remarque immédiatement que le rapport plomb-uranium est bien plus élevé, indiquant un âge plus grand. Ceci est vrai aussi pour le deuxième groupe des minéraux provenant des roches éruptives, près d'Arendal. En effet, les âges calculés sont de 1000 et de 1200 millions d'années. Et de nouveau nous trouvons ceci confirmé par les géologues, qui nous disent que les roches éruptives qu'accompagnent ces minéraux appartiennent probablement au récent

système archéen. Ils datent par conséquent d'une époque bien antérieure aux deux autres, carbone et ordovicien.

TABLEAU 5.

Uraninites des environs de Moss, Norvège.

Uranium.	Plomb.	Rapport $\frac{Pb}{Ur}$.
66	8.4	0.12
68	7.8	0.11
15	2.2	0.135
66	9.3	0.13
57	8.0	0.13
65	8.8	0.135
68	8.8	0.12
76	9.0	0.11

TABLEAU 6.

Minéraux des environs d'Arendal, Norvège.

Minéral.	Provenance.	Uranium.	Plomb.	Rapport $\frac{Pb}{Ur}$.
Uraninite	Arendal	56	9.8	0.14
»	»	61	10.2	0.15
»	»	56	9.4	0.15
Thorite	»	9	1.5	0.16
Orangite	Landbœ	7.5	1.2	0.15
Xenotime	Narestœ	2.9	0.62	0.19

Les déterminations d'âge qu'on obtient en se basant sur le rapport plomb-uranium sont plus élevées que celles qui se basent sur le rapport hélium-uranium. Et ceci n'a rien d'étonnant, puisque on a de bonnes raisons pour croire que l'hélium, après sa formation dans le minéral, pourrait en partie s'en être échappé, tandis qu'il n'en serait pas de même pour le plomb. Les âges calculés sont donnés dans le tableau 7, qui fait également ressortir, d'une manière éclatante, comment ces calculs d'âge s'accordent avec le système géologique connu. Le tableau a été établi par M. Holmes.

TABLEAU 7.

Systèmes géologiques.	Age en millions d'années.	
	Par de l'hélium.	Par du plomb.
Pleistocène	1	»
Pliocène	2.5	»
Miocène	6.3	»
Oligocène	8.4	»
Eocène	30.8	»
Crétacé		»
Jurassique		»
Triasique		»
Permien		»
Carboniférien	145	340
Dévonien	146	370
Silurien	209	430
Ordovicien		
Cambrien		
Précambrien		1000-1200
Archéen	710	1400-1600

Nous savons, par ce qui a été dit avant, que toutes les déterminations d'âge, basées sur le rapport plomb-uranium, souffrent de l'incertitude résultant du fait qu'on ne peut pas savoir si le plomb dosé consiste entièrement en radium G. Mais qu'il doive en être ainsi pour la plus grande partie, voilà ce qui ressort d'une manière évidente de la constance du rapport et de la concordance entre les déterminations d'âge et le système géologique. Toutefois, ce n'est qu'en connaissant la teneur en radium G d'un minéral qu'on aura une détermination d'âge exacte; jusqu'alors il faut considérer les valeurs trouvées comme des valeurs maxima.

J'ai mentionné en passant qu'on a pu prouver qu'il existe dans les minéraux actifs un corps ayant les propriétés du plomb et un poids atomique proche de 206. On a fait — surtout à l'Université de Harvard, chez M. Richards — des déterminations de poids atomiques sur le plomb séparé des minéraux uranifères actifs, et

il s'est montré que les poids atomiques trouvés variaient entre deux limites, celle du plomb ordinaire 207,15 et celle du radium G (connu par calcul) 206. Dans les minerais bien choisis, exempt de gangue et peu altérés, on s'approche davantage de ce dernier nombre.

Considérant alors le plomb extrait d'un minéral uranifère comme un mélange de radium G et de plomb ordinaire, des poids atomiques de 206 et de 207,15, on a le moyen, en déterminant son poids atomique, d'évaluer la vrai quantité de radium G, ce qui nous permettra ensuite, en dosant aussi l'uranium, de calculer l'âge exact du minerai.

C'est ce que j'ai pu faire pour un minerai norvégien, la brœggerite, et en terminant je vous dirai quelques mots sur ce minerai et son âge. La brœggerite est une pechblende d'urane ou une uraninite cristalline qu'on trouve en Norvège dans des roches granitiques, où elle accompagne les dykes de pegmatite. Elle forme des petits cristaux, bien développés, affectant la forme de cube ou d'octaèdre ou une combinaison des deux. Elle se montre tout à fait inaltérée, et elle est, sans aucun doute, d'origine très ancienne. Les cristaux étant très nets, on arrive assez facilement à les séparer de toute trace de gangue, et le minerai ainsi trié se prête admirablement à certaines expériences. Je me suis servi de quantités assez notables pour déterminer la *période du radium*. Au cours de ce travail j'ai isolé le plomb y contenu, et je l'ai envoyé à M. Richards qui en a déterminé le poids atomique. Il a trouvé 206,12. Ceci nous dit tout de suite que ce qu'on a dosé comme plomb dans cet échantillon de brœggerites, pour la plus grande partie — plus de 90 0/0 — est du radium G.

En me basant sur le poids atomique de M. Richards et les dosages de plomb et d'uranium, j'ai calculé l'âge de cette brœggerite, et je trouve 950 millions d'années. Ceci, évidemment, n'est prouvé que pour l'échantillon dont le plomb extrait a un poids atomique de 206,12 ; mais si vous regardez le tableau 8, où j'ai réuni des analyses de brœggerite faites en partie par M. Hillebrand, en partie par moi, vous verrez que le rapport est excessivement constant. J'ai envie d'appeler votre attention sur un petit fait qui est assez intéressant. Parmi les brœggerites analysées par M. Hillebrand, il y en a deux (XII et XVI) qui montrent un rapport sensiblement plus petit ; ce sont les deux mêmes qui contiennent le plus d'uranium, certainement les deux les plus pures. Cela semble indiquer que dans ces deux-là le plomb trouvé est du radium G, le rapport ne serait pas à diminuer à cause d'une certaine quantité

de plomb, et conduirait, tout en étant un peu plus petit, au même âge que les autres.

TABLEAU 8.

Broggerites de Moss et Raade, Norvège.

	Uranium.	Plomb.	$\frac{\text{Plomb}}{\text{Uranium}}$.
Hillebrand XII	69.30	8.77	0.118
— XIII	66.14	9.38	0.132
— XIV	66.48	9.39	0.131
— XV	66.34	8.92	0.125
— XVI	68.10	8.8	0.120
Gleditsch I	63.36	8.88	0.130
— II	64.39	8.93	0.129
— III	66.14	9.25	0.130
— IV	66.13	9.27	0.130
— V	66.58	9.23	0.129
— VI	66.34	9.25	0.130
— VII	61.67	8.64	0.130

Les dykes de pegmatite, d'où proviennent les échantillons de brœggerite en question accompagnent des roches graniteuses. Le géologue norvégien, M. Brœgger, est d'avis que ces granits appartiennent au territoire graniteux qu'on a constaté aussi aux environs de Fredrikshald, et qui est généralement connu sous le nom de granit de Fredrikshald. Il provient, selon toute vraisemblance, de la même époque que le granit de Stockholm ; et ainsi que ce dernier il appartient au récent système archéen. Par conséquent, l'âge de ce dernier pourrait être évalué à 950 millions d'ans.

J'ai déjà insisté sur le fait que les déterminations d'âge, obtenues par l'étude des corps actifs, rangent les périodes géologiques exactement dans le même ordre que celui fixé par les géologues. Quant aux valeurs absolues, elles sont certainement plus grandes que celles que les géologues admettent généralement. Les géologues ont fait, eux aussi, des déterminations d'âge absolues, se basant surtout sur l'accumulation du sel dans la mer, l'accumulation des sédiments, par lesquels sont formées des roches stratifiées, et l'accumulation du carbonate de calcium. Les valeurs trouvées, par ces trois procédés, sont bien inférieures à celles fournies par la radioactivité, environ 300 millions d'années. Mais

les trois formes d'accumulation ne sont pas indépendantes l'une de l'autre.

Dans les deux cas nous admettons que certains phénomènes que nous observons à notre époque, sont poursuivis de la même manière, avec la même vitesse, à travers les siècles. Je pense qu'on a le droit de dire que nous n'avons pas une très grande certitude sur l'uniformité des phénomènes géologiques. Il n'y a rien d'inadmissible à croire que ceux-ci ont pu se poursuivre plus rapidement à certaines époques, plus lentement à d'autres. Il est plus difficile d'admettre quelque chose de pareil pour les transformations radioactives. Car, comme je l'ai déjà dit, on a essayé à maintes reprises d'obtenir une influence sur les phénomènes radioactifs, mais toujours en vain ; jamais on n'a pu faire diminuer ou faire augmenter, de si peu que ce soit, la vitesse d'une transformation active.

Des études ultérieures viendront nous aider à réconcilier les deux méthodes.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

RAPPORT

SUR LES COMPTES DE L'EXERCICE 1921

PRÉSENTÉ PAR LA COMMISSION DES FINANCES

Composée de

MM. ANDRÉ, BERTRAND, MEUNIER,
DELÉPINE, *rapporteur*,
du **Président** et du **Secrétaire général**.

MESSIEURS,

Des 130.080 fr. 05 auxquels il s'élevait en 1920, notre budget a passé en 1921 à 187.704 fr. 69, subissant ainsi une augmentation de 57.624 fr. 64, c'est-à-dire presque de la moitié du budget précédent. Il atteint près de quatre fois nos budgets d'avant-guerre.

L'avant-dernière ligne de notre compte de recettes indique seulement un excédent de dépenses sur les recettes de 3.708 fr. 80, alors qu'en 1920 nous avions, pour cette même mention 26.121 fr. 42. D'après un examen superficiel, il semblerait donc que la subvention de 50.000 francs du gouvernement, annoncée l'an dernier et effectivement encaissée, nous a tirés à peu près d'embarras. Il serait désirable qu'il en fût ainsi, mais malheureusement ce n'est pas du tout exact. Un coup d'œil rapide sur les différents articles du budget va faire ressortir quels concours de circonstances favorables ont dû jouer pour en assurer l'équilibre approximatif en 1921 ; il démontrera que la situation reste critique.

Recettes. — En voici les diverses tranches :

1° Droits d'entrée et cotisations : 44.960 francs en 1921, au lieu de 36.240 en 1920, soit une augmentation de 8.720 francs. Cette heureuse constatation est due à ce que nous avons recouvré 146 cotisations de plus que l'année précédente, dont 43 à Paris et

103 en province ou à l'étranger. C'est principalement à l'active propagande entreprise par notre dévoué Secrétaire général que nous devons ce résultat et nous devons lui en être reconnaissants. Il la continue et nous avons lieu d'en espérer de nouveaux fruits;

2° Compte dit du *Bulletin* : 33.912 fr. 50, au lieu de 29.900 fr. 60, l'an dernier, soit une avance de 4.012 fr. 90. Les abonnements se sont maintenus, ainsi que la vente de tables d'années ou de numéros divers; cette dernière ressource a procuré à elle seule 6.532 fr. 50, mais c'est évidemment un de ces articles sur lesquels on ne peut énoncer aucun pronostic;

3° Intérêts divers et revenus disponibles : 20.367 fr. 78. Ce compartiment a subi une baisse sensible de 515 fr. 99 (20.883 fr. 77 en 1920), due aux impôts de plus en plus lourds qui frappent nos valeurs. Pour fixer les idées, en 1919, nous tirions encore 11.453 fr. 82 de nos rentes et obligations, tandis qu'en 1921 nous n'avons touché que 10.498 fr. 89 d'intérêts, presque mille francs de moins;

4° Subvention du gouvernement, 48.926 fr., et de la caisse des recherches scientifiques, 6.000 francs; total : 54.926 francs.

C'est la première fois que nous avons reçu ces magnifiques subventions; nous devons en remercier ici M. Moureu, qui a su faire comprendre aux pouvoirs publics tout l'intérêt qui s'attache à notre œuvre. Nous devons aussi reconnaître le désintéressement des organisations scientifiques qui ont bien voulu faire confiance à la nôtre, en ne réclamant pas de parts qui eussent émietté la subvention du gouvernement. Les résultats obtenus, exposés ailleurs, montreront ce que nous avons su faire avec cet argent;

5° Revenus des dons et legs à affectation spéciale : 7.853 francs, comme l'an passé;

6° Recettes extraordinaires : 21.976 fr. 81. Nous devons ici remercier la Compagnie de Saint-Gobain et l'Union des industries chimiques qui nous ont versé chacune mille francs, et conserver un souvenir reconnaissant à M. Ancel qui nous a légué 10.000 fr.

Il y a eu 4.800 francs de rachats de cotisations; enfin, nous avons eu un bénéfice inattendu de 6.230 fr. 81, par suite du remploi de titres sortis au tirage, puis rachetés à un taux très inférieur à celui du remboursement.

Nous avons ainsi un total de 183.996 fr. 09. Mais les ressources directement employables pour le *Bulletin* ou pour l'administration de la Société sont en réalité moindres, en vertu d'emplois imposés statutairement à certaines recettes.

Dépenses. — Nos dépenses se sont accrues dans des proportions formidables.

Nous avons pourtant bien resserré nos débours administratifs, nos dépenses de bureau, etc., puisque nous n'avons dépassé que de 84 fr. 57 les chiffres de l'an dernier (22.063 fr. 45 au lieu de 21.978 fr. 88). Ce resserrement ne répond pas à la valeur des services que nous rétribuons et il faudra prévoir de justes modifications à cet égard.

C'est surtout le compte du *Bulletin* qui a changé : la dépense a augmenté de 143.325 fr. 59 moins 89.731 fr. 52, soit de 53.594 fr. 07. C'est la rançon de l'effort considérable de la rédaction pour élever notre périodique à la hauteur des meilleurs ouvrages de documentation du monde. Enfin, l'impression de nos conférences n'a pas été sans coûter quelques feuilles supplémentaires, mais devant la faveur qui les a accueillies, nous devons persister. Il faut s'attendre à une forte dépense encore cette année, de sorte que ce chapitre est le point noir de notre horizon budgétaire.

Nous avons dit que notre budget se soldait par un déficit de 3.708 fr. 60. Celui-ce se trouve parfaitement réglé en écriture par un prélèvement d'égale somme sur les réserves qui figurent à la suite de notre budget de recettes et de dépenses, mais cette somme n'est si faible qu'en raison de circonstances exceptionnelles. En effet, nos recettes ne bénéficieront probablement pas toujours de dons on de ventes d'années et numéros divers aussi élevés, ni certainement des 6.000 francs et plus de gain sur des titres sortis aux tirages, de sorte que sans tous ces avantages imprévus, nous aurions pu enregistrer un déficit de 20.000 francs.

— Notre compte de réserve laisse un disponible apparent de 51.114 fr. 84, que nous possédons effectivement au Comptoir d'escompte, mais ce serait une illusion de croire que nous n'avons qu'à puiser sans inconvénient dans cette réserve pour boucher les trous de notre budget, comme nous le faisons depuis deux ans. Si on analyse les origines et les destinations de cette réserve, on constate qu'il faut en déduire les sommes suivantes :

a) Les rachats de cotisations (17.200 francs) et le legs Ancel (8.946 francs) qui devront être placés en titres et joints au capital social ;

b) Les réserves pour les prix (2.833 fr. 30) et les parts des revenus de la fondation Charles Friedel (2.340 francs) qui doivent s'ajouter au capital de cette fondation ;

Soit au total 31.319 fr. 30.

Il reste donc seulement 19.795 fr. 54 dont il faudrait logiquement déduire encore les 2.400 francs mis peu à peu de côté pour les tables décennales ; il y aurait toutefois à y ajouter la valeur de nos 20 obligations de chemins de fer P.-L.-M., gardées pour les frais de ces mêmes tables (5.200 francs environ, au cours actuel). En gros, on voit que notre réserve utilisable se réduit à peine à ce qui n'a pas été distribué des arrérages de la fondation Ch. Friedel (17.900 francs), c'est-à-dire à rien, si, par hasard, des secours étaient sollicités.

Budget prévisionnel. — Contrairement aux antécédents, nous croyons devoir commenter le budget prévisionnel de 1922.

Les recettes y figurent pour 156.000 francs; la différence de 28.000 francs par rapport à 1921 provient de ce qu'il n'est pas permis d'escompter certaines recettes : ventes d'années et numéros divers, rachat de cotisations, subventions, legs et bénéfices de remplois, dont la plupart, d'ailleurs, figureraient aussitôt aux dépenses en vertu de leur destination obligatoire.

Aux dépenses, il faudra compter pour l'administration une somme un peu supérieure à celle de l'an dernier, en raison des achats de journaux, des frais de propagande et des augmentations légitimes de certains de nos services ; cela fait 24.340 francs et en y ajoutant les réserves correspondant aux prix et fondations dont nous avons compté les recettes, soit 8.569 fr. 65, un total de 32.609 fr. 65.

Il ne restera donc de disponible pour le *Bulletin* et les tables que 123.000 francs environ. Or, il en a coûté plus de 143.000 en 1921. Il nous faut trouver 21.000 francs, pour nous maintenir au niveau de 1921, davantage, si nous voulons que notre organe se surpasse, pour le plus grand renom de notre Société et pour le bien du pays.

Portefeuille. —Il n'a subi aucun changement.

Nous vous proposons de ratifier les comptes ci-dessus et vous prions de bien vouloir adresser, avec notre Commission, nos remerciements les plus chaleureux à notre dévoué trésorier, M. Chenal.

Le Rapporteur :

DELÉPINE.

COMPTES DE L'EXERCICE 1921

Recettes ordinaires.

			fr.	c.
Cotisations de 1921 et droits d'entrée :				
155 droits d'entrée à 10 francs	1 550	»		
519 cotisations à 50 francs.....	25 950	»		
291 cotisations à 60 francs.....	17 460	»		
			44 960	»
Rentes sur l'État et intérêts des obligations.	10 498	89		
Rentes belges.....	8 434	26		
Arrérages legs Adriau	2 000	»		
Arrérages fondation Ch. Friedel.....	5 853	»		
Intérêts sur bons de la Défense nationale.	760	»		
Intérêts sur compte courant.....	403	03		
Recettes diverses	271	60		
			28 220	78
Compte du *Bulletin* :				
Annonces.....	980	»		
Abonnements	26 400	»		
Vente d'années et n^{os} divers.....	6 532	50		
Subvention pour extraits supplémentaires	48 926	»		
Subvention de la Caisse des Recherches scientifiques.....	6 000	»		
			88 838	50
			162 019	28

Recettes extraordinaires.

Rachats de cotisations :				
MM. Baggesgaard-Rasmussen	800	»		
Bilmann	800	»		
Gibson.....	800	»		
Moureu (Henri)	800	»		
Parsons	800	»		
Sachs	800	»		
			4 800	»
A reporter..... ...			166 819	28

		fr. c.
Report.....		166 819 28
Don de la Compagnie de St-Gobain.....	1 000 »	
Subvention de l'Union des Industries chimiques	1 000 »	
Legs Ancel (10 000 fr. moins frais).....	8 946 »	
Bénéfices sur remploi des titres sortis aux tirages	6 230 81	
		17 176 81
Total des recettes.....		183 996 09
Excédent des dépenses sur les recettes en 1921.....		3 708 60
Somme égale aux dépenses		187 704 69

Dépenses ordinaires.

Indemnité du Secrétaire général.....	1 500 »	
Appointements du Rédacteur en chef	7 000 »	
— de l'Agent.....	2 500 »	
— du Bibliothécaire.....	1 000 »	
Loyer.....	2 101 90	
Service de la salle.....	360 »	
Contributions et assurances.....	324 »	
Conférences.....	500 »	
Banquet.....	290 »	
Gratifications diverses	520 »	
Frais de recouvrement, de correspondance, etc.....	1 560 70	
Impressions diverses, circulaires, enveloppes, etc.....	1 389 35	
Abonnements aux journaux	1 727 »	
Cotisation Fédération nationale de chimie de France	166 85	
Gravure sur les médailles.....	98 05	
Remboursement des jetons de présence..	334 »	
Frappe de jetons de présence.....	100 »	
Droits de garde de titres	362 10	
Frais divers.....	229 50	
		fr. c. 22 063 45
A reporter.....		22 063 45

			fr.	c.
Report.....			22 063	45
Réserve pour le prix Nicolas Leblanc...		250 »		
Réserve pour le prix triennal Schützenberger.....		166 65		
Réserve pour le prix Adrian.....		2 000 »		
— la fondation Charles Friedel à distribuer.....		5 268 »		
— la fondation Charles Friedel à remployer.....		585 »		
— provenant du legs Ancel...		8 946 »		
— provenant du rachat de cotisations.....		4 800 »		
Annuités pour tables décennales.....		300 »		
			22 315	65
Compte du *Bulletin* :				
Impression du *Bulletin*, factures Dupont. (Dont 40 822 fr. 70 pour Travaux étrangers).		90 603 19		
Factures papeteries de Sorel-Moussel..		858 »		
— — de Clairefontaine..		20 006 »		
Frais d'expédition des Bulletins et extraits :				
Factures Dupont.....	3 196 60			
— Masson.....	3 540 85			
		6 737 45		
Honoraires des rédacteurs.....		19 537 »		
Tables.....		5 583 95		
			143 325	59
Total des dépenses.....			187 704	69

Dépenses à déduire des réserves au 31 décembre 1920.

Prix Adrian distribué en 1921.....	2 000	»
Prix Schützenberger distribué en 1921.....	500	»
Prix Friedel distribué en 1921.....	3 700	»
Prix Leblanc distribué en 1921.....	1 000	»

Réserves.

Pour tables décennales :

20 obligations Chemins de fer P.-L.-M. (non comprises dans le portefeuille).

		fr.	c.
Solde en espèces		15 761	50
Pour le prix triennal Schützenberger		833	30
— biennal Nicolas Leblanc		500	»
— Adrian		1 500	»

Pour la fondation Charles Friedel :

A distribuer	17 900 55		
A remployer	2 340 »		
		20 240	55
Provenant du legs Ancel		8 946	»
Annuités tables décennales		2 400	»
Rachat de cotisations		17 200	»
		67 381	35

Prélevé sur les réserves ci-dessus :

En 1920	12 557 91		
En 1921	3 708 60		
		16 266	51
Reste		51 114	84

BUDGET PRÉVISIONNEL POUR L'ANNÉE 1922

Recettes.

	fr.	c.
Cotisations et droits d'entrée	45 000	»
Rentes sur l'État et intérêts sur obligations	20 200	»
Arrérages legs Adrian	2 000	»
Arrérages fondation Charles Friedel	5 800	»
Abonnements Masson	25 000	»
Annonces	2 000	»
Subvention pour extraits supplémentaires	49 000	»
— de la Caisse des Recherches scientifiques	6 000	»
— de l'Union des Industries chimiques	1 000	»
TOTAL des recettes	156 000	»

Dépenses.

	fr.	c.
Indemnité du Secrétaire général	1 500	»
Appointements du Rédacteur en chef	7 000	»
— de l'Agent	3 000	»
— du Bibliothécaire	1 000	»
Loyer	2 100	»
Service de la salle	360	»
Contributions et assurances	600	»
Conférences	1 500	»
Gratifications diverses	520	»
Frais de recouvrements, de correspondance, etc.	1 600	»
Frais de propagande, impressions, circulaires	1 500	»
Abonnements aux journaux	2 500	»
Droits de garde	360	»
Remboursement des jetons de présence	600	»
Cotisation à la Fédération nationale de chimie	200	»
Réserve pour le prix triennal Schützenberger	166	65
— biennal Nicolas Leblanc	250	»
Versement arrérages prix Adrian	2 000	»
Réserve pour fondation Charles Friedel	5 220	»
Réserve pour augmentation du capital de la fondation Charles Friedel	580	»
Total des dépenses	32 556	65
Laissant disponible pour la publication du *Bulletin* et de ses tables	123 400	»

RAPPORT

SUR LA SITUATION DU BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

PENDANT L'ANNÉE 1921

I

Le tableau suivant donne quelques indications précises sur la situation du *Bulletin*.

EXTRAITS

	1913	1919	1920	1921
Chimie Générale	720	181	487	558
— Minérale	326	97	160	278
— Organique	1391	400	908	1078
— Biologique	543	110	461	766
— Analytique	200	95	251	396
— Pharmaceutique	0	0	13	15
— Agricole	0	0	0	49
— Végétale	27	0	13	18
— Industrielle	9	0	2	0
Appareils	32	7	26	25
Bibliographies	22	»	2	5
Extraits français	767	243	»	»
	4037	1133	2323	3188

MÉMOIRES

1913	144
1919	78
1920	104
1921	111

La comparaison entre l'année 1921 et l'année 1920 fait apparaître une augmentation notable du nombre des extraits qui a porté principalement sur la Chimie Biologique, soit par suite d'une meilleure organisation de la rubrique, soit simplement à cause du développement croissant de cette partie de la Chimie.

Par contre, la situation des extraits de Chimie Agricole n'a fait que peu de progrès. On éprouve, en effet, beaucoup de difficulté à trouver des extracteurs pour cette branche.

Pour la Chimie Pharmaceutique, nous espérons obtenir en 1922 une sensible amélioration.

La comparaison avec l'année 1913 montre que, malgré le gros effort fourni et les dépenses très importantes engagées, on est loin d'avoir atteint les chiffres d'avant-guerre. Cela tient peut-être tout simplement à ce que le nombre des travaux publiés est moins grands, mais nous n'avons pas d'indications précises à ce sujet.

II

Nous observons chez nous une diminution importante dans la proportion des mémoires originaux, et cela tendrait à faire croire qu'il en est de même dans tous les pays. Bien que la guerre soit terminée depuis plus de trois ans, l'activité de nos Laboratoires reste faible. Non seulement on nous remet moins de mémoires originaux, mais surtout c'est le nombre des extraits de mémoires français qui a diminué, ce qui prouve naturellement un abaissement de la production totale (1).

Les causes de cet état de choses sont multiples. Nous devons les chercher moins dans le manque de moyens financiers que dans la pénurie de jeunes chimistes bien dressés et dans une espèce de lassitude qui est naturelle après les grandes crises sociales, politiques et familiales.

D'autre part, et c'est là peut-être un motif de ne pas désespérer, l'industrie a accaparé les meilleurs élèves de nos Ecoles et plusieurs des maîtres, et on devra attendre quelque temps encore avant que nos Laboratoires soient pourvus des cadres suffisants. Il faut prévoir un certain glissement des travaux de Chimie pure vers les Laboratoires industriels, et il semble que c'est du côté de ces derniers qu'il faudra actuellement faire un effort pour obtenir des communications scientifiques sur les travaux qui y sont exécutés, les garanties une fois prises pour la protection des inventeurs.

(1) Nous devons remarquer toutefois que, même avant la guerre, le rapporteur de la Commission d'Impression, le regretté M. Hébert, signalait que le nombre des mémoires publiés au *Bulletin* baissait chaque année, et d'une façon continue, depuis 1909. En 1909, en effet, le nombre des mémoires était de 219 et en 1912 de 148.

III

DÉPENSES 1921 (1)

Impression :

Extraits	40 822 70	
Mémoires, etc	33 614 60	
Table des matières	12 412 05	
Liste des membres	1 548 80	
		88 398 15

Papier :

Extraits Mémoires, etc Table des matières Liste des membres	.....	19 813 50

Honoraires :

Extraits	19 537 »	
Table des matières	4 850 »	
		24 472 55
		132 684 20

Comme on le voit, les dépenses du *Bulletin* sont très élevées et elles dépassent les prévisions budgétaires (2). Elles n'ont aucune tendance à diminuer. Malgré la subvention importante qui a été accordée à la Société chimique, les recettes sont loin de couvrir les dépenses.

Si donc nous voulons augmenter le nombre des extraits, nous serons obligés d'en réduire le volume et de demander aux extracteurs d'apporter leurs soins à supprimer tout ce qui est inutile; en particulier certains extraits de Physique ou de Chimie Physique, dans lesquels la partie mathématique prend une très grande place et qui ne sont compris en général que par très peu de chimistes, pourraient être éliminés.

Ajoutons que, grâce à un accord avec le « Chemical Abstracts », nous pourrons donner assez rapidement les traductions d'extraits relatifs à des travaux qui ne nous parviennent pas directement ou

(1) En 1913, l'impression de 233 feuilles a coûté environ 27.000 francs.

(2) Dans le budget prévisionnel pour 1921, la somme disponible pour l'impression du *Bulletin* s'élevait à 108.000 francs.

écrits dans une langue qui n'est familière à aucun des extracteurs dont nous pouvons disposer.

Avant tout, il est nécessaire d'augmenter le nombre de nos membres. Chacun de nous doit d'abord exercer une propagande personnelle autour de lui par tous les moyens en son pouvoir. De son côté, le Bureau agit de son mieux ainsi qu'on peut s'en rendre compte en comparant les listes des membres en 1919 et en 1921.

IV

Journaux nouveaux mis en extraction.

1. The journal of industrial and engineering Chemistry.
2. Reports of the Tôhoku imperial University.
3. The Philippine Journal of Science.
4. The Analyst.
5. Journal of the Society of Chemical Industry.
6. Proceedings of the Royal Society of London.
7. The American Journal of Science.
8. Proceedings Koninklijke Akademie van Vetenschappen te Amsterdam.
9. Chemisch Weekblad.
10. Brennstoff-Chemie.
11. Zeitschrift für angewandte Chemie.
12. Chemiker Zeitung.
13. Zeitschrift für Elektrochemie.
14. Buletinul Societatei de chimie din România.
15. Chemické Listy.
16. Anales de l'Asociacion quimica Argentina.
17. Nuovo Cimento.
18. Zeitschrift f. untersuchung der Nahrungs und Genusmittel.
19. Comptes rendus des travaux du Laboratoire Carlsberg.
20. Journal of biological Chemistry.
21. Biochemical Journal.
22. Journal of Physiology.
23. Landwirtschaft Versuch Stationen.
24. Journal f. Landwirtschaft.
25. Bulletin des Sciences pharmacologiques.
26. Annales de Chimie analytique et Chimie appliquée.
27. Annales des falsifications et fraudes.
28. Bulletin Soc. chim. de Belgique.
29. Bulletin Académie royale de Belgique.

30. Bulletin Soc. pharmacie de Bordeaux.
31. Bulletin de la Soc. industrielle de Mulhouse.
32. Archives des Sciences physiques et naturelles de Genève.
33. Bulletin de la Société de minéralogie.

Journaux nouveaux dont les extraits sont pris dans le Chemical Abstracts.

1. Meddelanden fràn K. Vetenskapsakademiens Nobelinstitut.
2. Svensk farmaceutisk Tidskrift.
3. Oversikt av Finska Vetenskaps-Societetens Forhandlingar.
4. Bull. Jardin Botanique Buitenzorg.
5. Tidskrift for Kemi.
6. Kungl. Landtbruks-Akademiens Handligar och Tidskrift.
7. Journal of the chemical Society of Japan.
8. Journal of the pharmaceutical Society of Japan.
9. Journal of the Tokio chemical Society.
10. Memoirs of the College of Science Kyoto imperial University.
11. Journal of the College of Science of Tokio Imperial University.
12. Journal of the College of « Engineering ».
13. Australasian chemist and Metallurgist.
14. Transactions and proceedings of the New Zealand Institut.
15. Journal and proceedings of the Royal Sty of New South Wales.
16. Pharmaceutisch Weekblad.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 24 MARS 1922.

Présidence de M. BLAISE, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidants :

M. MICHEL, pharmacien de 1re classe, 7, rue de La Feuillade, Paris;

M. PÉPIN, pharmacien de 1re classe, 80, rue Armand-Sylvestre, à Courbevoie;

M. J. Auffauvre, pharmacien de 1re classe, ancien interne des hôpitaux de Paris;

M. André Fonck, ingénieur E. P. C., 121, rue Monge.

Sont nommés membres non résidants :

M. François Leclère, 12, avenue Carnot, à St-Max, près Nancy;

M. Samy Kleiner, 17, place de la Carrière, à Nancy;

M. Michel Lévy, 20, rue Grandville, à Nancy;

M. Charles Marschalk, 116, rue de la République, à Creil (Oise);

M. Emile Rouyer, préparateur à l'Institut chimique, 15, rue Montesquieu, à Nancy;

M. Albert Aubry, chef de laboratoire, poudrerie du Bouchet par Vert-le-Petit (S.-et-O.).

Sont proposés pour être membres résidants :

M. J. Tcherniac, docteur ès sciences, fabricant de couleurs, 5, rue Nouvelle-Stanislas, Paris, 6e, présenté par MM. Ch. Vischniac et M. Polonowski.

M. R. Henri Bienaimé, ingénieur chimiste, 141, avenue du Roule à Neuilly-sur-Seine, présenté par MM. Fourneau et Duchemin.

M. Schwing, 15, rue Angélique-Verieu, à Neuilly-sur-Seine, présenté par MM. Fourneau et Duchemin.

M. Ferraud, pharmacien principal des troupes coloniales, présenté par MM. Ch. Moureu et Blaise.

MM. Haller, Le Chatelier et Sabatier ont exprimé par lettre leurs remerciements à la Société de leur nomination de membres d'honneur.

M. Grimbert présente à la Société la 4e édition de l'ouvrage publié par lui en collaboration avec J. Guiart : *Diagnostic chimique, microscopique et parasitologique.*

Quelques documents historiques concernant le problème de la synthèse de l'ammoniac.

M. Matignon expose ce qui suit : Dans le procédé de synthèse de l'ammoniaque, tel qu'il est appliqué par la Société Badoise, deux parties distinctes sont à séparer, la combinaison de l'azote et de l'hydrogène sous pression par l'intermédiaire de catalyseurs, d'une part, et d'autre part la préparation de l'hydrogène.

En ce qui concerne la réaction synthétique elle-même, plusieurs brevets anciens, mis à jour par le conférencier, montrent nettement que l'emploi des catalyseurs métalliques les plus variés, seuls ou associés entre eux ou mêlés avec des oxydes et supports neutres, était dans le domaine public ; que l'intervention de la pression n'est pas davantage un principe nouveau car on la trouve indiquée dans deux brevets différents.

En ce qui concerne la préparation de l'hydrogène, l'auteur cite un brevet de 1910, pris sur ses indications par la Société des nitrures, dans lequel est revendiqué pour la première fois, l'emploi d'un mélange de gaz pauvre et de gaz à l'eau pour obtenir le mélange réactionnel $N+H^3$ après remplacement de l'oxyde de carbone par l'hydrogène ; ce remplacement pouvant être réalisé en utilisant une vieille réaction de Merz et Weith :

$$CO + Ca(OH)^2 = CO^3Ca + H^2$$

On savait aussi depuis longtemps que dans la préparation du gaz à l'eau, on remplaçait une partie de l'oxyde de carbone par du gaz carbonique et de l'hydrogène quand on abaissait la température et qu'on augmentait la proportion de vapeur d'eau. D'ailleurs les brevets Sauer 1907 et Näher et Müller de 1910 revendiquaient essentiellement cette transformation :

$$CO + H^2O = CO^2 + H^2$$

avec ou sans l'aide de catalyseurs.

Tous les principes qui sont à la base du procédé étaient donc déjà connus.

Sur l'ergot de Diss et sur l'ergot d'Avoine.

M. Tanret a recherché dans l'ergot de Diss et dans l'ergot d'Avoine, communs en Algérie, la présence des principaux corps définis qui ont été isolés jusqu'ici dans le seigle ergoté. Il a reconnu la parenté chimique de ces ergots qui contiennent tous les mêmes principes : graisses et résines, avec ergotinine, ergotoxine et ergostérine ; sclérérythrine, sucres (mannite, tréhalose, glucose), ergothionéine...

La proportion en est néanmoins fort variable : c'est ainsi que l'ergot de Diss est pauvre en ergotinine cristallisée, alors que l'ergot de Diss en contient $0^{gr},80$ au kilo, chiffre supérieur à la moyenne des seigles ergotés ordinaires. La récolte des ergots de diss et surtout d'avoine pourrait donc être une source de profit pour nos provinces algériennes.

Société chimique de France. — Section de Lille.

SÉANCE DU 30 MARS 1922.

Renouvellement du bureau pour 1922.

Président : M. P. PASCAL;
Vice-Présidents : MM. PÉLABON et BOULEZ ;
Secrétaire : M. POLONOVSKI.

M. DECARRIÈRE présente ses travaux sur l'*Influence des impuretés gazeuses sur le rendement de l'oxydation catalytique du gaz ammoniac en présence du platine*. L'étude de l'action progressive de l'acétylène, de H^2S, de PH^3 et de mélange de ces gaz, le Pt étant maintenu à temp. constante a conduit aux résultats suivants :

C^2H^2 abaisse peu à peu le rendement de façon définitive. Avec H^2S ou PH^3 le rendement varie en sens inverse de la dose d'impureté (on peut d'ailleurs former un catalyseur par l'action du mélange d'air et de NH^3 sur du sulfure ou phosphure de Pt); mais alors que qq. millionièmes pour cent en volumes de PH^3 exercent déjà une influence nuisible, H^2S ne manifeste la sienne que pour des doses 50.000 fois plus fortes.

Les effets de PH^3 et C^2H^2 sont additifs pour les mélanges de ces gaz ; mais H^2S joue le rôle d'antidote par rapport à chacun d'eux. Ceci explique et l'usure lente et la possibilité du fonctionnement des catalyseurs du genre Ostwald avec l'emploi de NH^3 provenant de la cyanamide, les 3 impuretés coexistant toujours.

M. PASCAL montre que l'*analyse magnétochimique* peut fournir des indications utiles dans *la recherche des constitutions en chimie minérale*.

En particulier les propriétés magnétiques des sulfites, phosphites et arsénites ne sont compatibles qu'avec les formules $SO(OH)^2$, $P(OH)^3$, $As(OH)^3$ des acides correspondants. Le passage de ces sels aux sulfonates, phosphonates et arsinates par réaction sur les éthers halogénés ne peuvent donc s'expliquer que par la formation de composés d'addition intermédiaires, dont certains ont été déjà isolés.

Par contre la formule des hydrosulfites doit être regardée comme dissymétrique : SO^3M-SOM, l'acide étant à proprement parler « pyrosulfureux-sulfoxylique ».

M. Polonovski préconise dans la séparation dichotomique des métaux alcalinoterreux (du IV° groupe) Ba, Sr, Ca, l'emploi de l'*hyposulfite de soude en solution alcoolique à 30°*, pptant uniquement Ba, en milieu neutre ou alcalin. Après avoir éliminé les dernières traces de Ba en ajoutant au filtrat le 1/10 de son volume d'une solution de SO^4K^2 à 7 gr. par litre, on recherche Sr par une solution de *SO^3Na^2 à 1/300 en solution alcoolique à 30°* (qui ne précipite que le Sr).

On élimine enfin tout le Sr par un excès de SO^4K^2 et on recherche Ca par l'oxalate d'ammoniaque en milieu acétique.

Application de la méthode a été également faite au *dosage volumétrique* approximatif du baryum, en présence des métaux du même groupe.

Le mémoire détaillé et les courbes de solubilité seront insérés au *Bulletin*.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 17 MARS 1922

Présidence de M. Meunier, *président.*

En vue de recherches sur les hydrocarbures éthyléniques, MM. V. Grignard et R. Escourrou ont pris, comme matière première, la méthylhepténone naturelle, sur laquelle ils ont fait réagir une série de composés organo-magnésiens. Un certain nombre des alcools tertiaires éthyléniques ainsi obtenus ont déjà d'ailleurs été préparés par d'autres chimistes. Les nouveaux alcools qu'il convient de signaler sont :

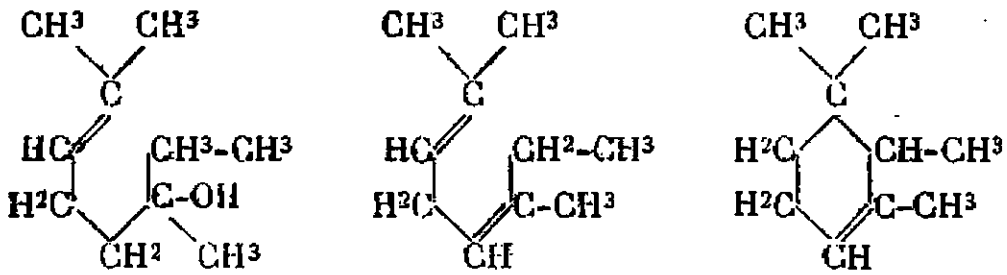
Le triméthyl-2.6.7-octène-2-ol-6 (obtenu avec i-C^3H^7MgBr), liquide bouillant à 97-98° sous 12 mm., $d_{10} = 0,8717$; $n_D^{10} = 1,46296$.

Le diméthyl-2.6-décène-2-ol-6 (obtenu avec C^4H^9Br) qui distille à 95-96° sous 5 mm. et à 119° sous 12 mm. ; $d_{10}^{10,5} = 0,8693$; $n_D^{10} = 1,45997$.

Le triméthyl-2.6.9-décène-2-ol-6 (par action de i-$C^5H^{11}Br$), $Eb_{14} = 123$-$124°$; $d_{14} = 0,8566$; $n_D^{10,5} = 1,45657$.

En dehors du premier terme de ces alcools (méthylhepténone et CH^3Mgl) déjà étudié par Harries et R. Weil et dont l'étude n'a pas été reprise depuis, tous les alcools correspondant à l'introduction des radicaux éthyl, propyl, isopropyl, butyl, isoamyl, phényl et benzyl, donnent par chauffage avec l'acide métaphos-

phorique le carbure diéthylénique et par chauffage avec l'acide oxalique anhydre le cyclohexène correspondant (sauf l'alcool phénylé qui donne seulement le diène). Ces hydrocarbures répondent vraisemblablement aux deux formules types suivantes qui dérivent de l'alcool éthylé :



Il y a lieu de remarquer que ces cyclohexènes présentent une exaltation de la réfraction moléculaire qui va en croissant avec le poids du radical introduit dans la molécule de la méthylhepténone.

Les auteurs ont observé en outre sur tous leurs alcools une réaction qui ne semble pas avoir été rencontrée jusqu'à présent d'une façon systématique. Même en distillant sous pression réduite, on constate que tous ces alcools se dédoublent plus ou moins, à la manière des aldols en régénérant la méthylhepténone. Ce dédoublement est surtout important dans le cas de l'alcool isopropylé pour lequel il atteint 75 0/0, sans déshydratation. Dans le cas du dérivé benzylé, à la pression ordinaire, le dédoublement accompagne la déshydratation et on isole le toluène et la méthylhepténone. Seul, l'alcool phénylé se déshydrate sans coupure.

Les auteurs se proposent de rechercher dans quelle mesure peut être généralisée cette réaction qu'il est également possible de catalyser.

Ils ont hydrogéné tous les alcools précédents, et ils désirent aussi étudier l'hydrogénation des hydrocarbures et particulièrement l'hydrogénation progressive des diènes.

---

ociété Chimique de France. — Section de Strasbourg.

SÉANCE DU 21 FÉVRIER 1922

Présidence de M. LABORDE, *président.*

MM. H. GAULT et T. SALOMON donnent quelques précisions sur une nouvelle méthode de préparation des acides α-alcoylévuliques

à partir de l'éther acétonylmalonique (R' 65 0/0), déjà signalé dans une communication antérieure. Le dérivé sodé de l'éther acétonylmalonique condensé avec les iodures alcooliques en milieu alcoolique conduit aux éthers alcoylacétonylmaloniques. Les acides libres, résultant de la saponification de ces éthers, perdent facilement une molécule d'anhydride carbonique sous l'action de la chaleur en donnant finalement naissance aux acides α-alcoyllévuliques. Les auteurs ont étudié en particulier, outre l'éther acétonylmalonique lui-même, l'éther éthylacétonylmalonique (R' 86 0/0). Phénylhydrazone F. 99-100°, et l'éther isobutylacétonylmalonique (R' 72 0/0). Phénylhydrazone F. 72-73°.

La saponification des éthers acétonylmaloniques est facile pour les premiers termes à radical substituant léger, mais elle devient déjà plus difficile et moins complète pour l'éther isobutylacétonylmalonique, pour lequel elle fournit, à côté de l'acide libre, une quantité notable de l'éther-acide. Les acides suivants ont été préparés : acide acétonylmalonique, déjà connu, F. 145° décomposition (perte de CO^2), acide éthylacétonylmalonique F. 122-123°, acide isobutylacétonylmalonique qui n'a pu être obtenu sous la forme solide. Phénylhydrazone F. 104-105°.

Tous ces acides forment par action de la chaleur les acides α-alcoyllévuliques correspondants dont l'étude sera l'objet d'une communication ultérieure.

Après avoir résumé leurs recherches sur les deux formes énoliques de l'éther phénylpyruvique, exposées en détail dans des réunions antérieures, MM. H. Gault et R. Weick font connaître les résultats, qu'ils ont obtenus au cours de leurs études sur la forme cétonique de ce même éther. La modification cétonique se prépare à partir de l'une des deux formes énoliques (forme β) par action d'une solution saturée d'acétate de sodium ou mieux d'une solution 10 0/0 d'acétate de cuivre ; elle est solide et fond à 79°. Lorsqu'on tente de la distiller elle s'isomérise en éther liquide β et passe intégralement au point d'ébullition normal de cet éther : 152° sous 15 mm.

L'éther cétonique diffère des éthers énoliques par les réactions suivantes : sa solution alcoolique n'est pas colorée en vert par le perchlorure de fer. Par action du brome il ne se forme pas de produit d'addition comme dans le cas des modifications énoliques mais bien l'éther oxo-phényl-bromo-benzylbutyrolactone-carbonique ; l'isocyanate de phényle ne fournit pas de phényluréthane.

L'acide chlorhydrique gazeux en milieu alcoolique donne naissance à l'éther oxo-phényl-benzylbutyrolactone-carbonique.

A l'exception de ces quatre réactions, les essais effectués sur la forme cétonique donnent des résultats identiques à ceux obtenus à partir des deux formes énoliques. En particulier, sous l'action de l'anhydride acétique et du chlorure de benzoyle, l'éther cétonique fournit des dérivés éthérés identiques à ceux obtenus à partir des éthers énoliques (voir les communications antérieures).

Enfin l'étude réfractométrique, qui a permis de fixer la constitution des trois éthers phénylpyruviques d'une façon définitive, fera l'objet d'une nouvelle communication.

M. Volmar a recherché l'influence sur les réactions photochimiques, d'une suspension métallique colloïdale. Il a constaté que l'addition d'une faible quantité de sel de platine, stabilisé par la méthode de M. V. Henri, suffit pour doubler la vitesse de la photolyse d'un corps organique à fraction oxygénée (alcool-aldéhyde-acétone-acide). Cette action photocatalytique diminue rapidement avec le temps par suite de la coagulation du sol et de l'apparition de réactions secondaires.

MM. Battegay et Huoel, continuant leurs recherches sur la 3.6-tétraméthyldiaminosélénopyronine, établissent la constitution de cette base par l'étude de son dérivé cyané qui, par action de la soude caustique, se transforme en sélénoxanthone dont les auteurs décrivent la préparation et les principales propriétés.

MM. E. Cornec et A. Couleru, étudiant au point de vue cryoscopique les couples formés par CdI^2 avec les iodures alcalino-terreux, ont montré l'existence en solution des composés du type CdI^2, CaI^2. Dans ces cas particulièrement simples les courbes calculées sont en bon accord avec les courbes observées.

Différentes façons d'appliquer la règle des mélanges ont été comparées dans des cas de non-réaction.

Pour les couples ZnI^2-iodures alcalino-terreux on ne trouve pas d'indice de réaction en solution. Avec les iodures alcalins des composés du type ZnI^2, IK apparaissent, mais la décomposition en sels simples est très avancée.

M. E. Botolfsen a constaté que le calcium-ammonium solide se forme aussi en dehors des limites de températures indiquées jusqu'à présent. La décomposition du corps peut se produire avec

incandescence quand il est chauffé dans le vide, la température d'explosion dépendant du vide. Dans ce cas les produits de réaction sont : de l'azotare de calcium, de l'hydrure de calcium et de l'hydrogène.

Différentes constatations ont permis d'admettre l'existence successive de $(NH^3)^6Ca$ et de $(NH^3)^4Ca$. Il est de plus fort probable qu'il existe encore un autre métal ammonium moins riche en NH^3 que ce dernier.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 30. — Étude de la transformation du carbamate d'ammoniaque, par MM. G. MATIGNON et M. FRÉJACQUES.

(26.3.1922).

Les procédés qui fournissent l'ammoniaque synthétique entraînent nécessairement, pour rendre utilisable ce produit azoté comme engrais, une transformation ultérieure soit en sulfate, soit en nitrate, soit en chlorure, soit en tout un autre dérivé. Cette dernière transformation doit être économique et fournir un engrais aussi concentré que possible en élément actif, l'azote.

Parmi les dérivés possibles, le plus intéressant paraît être l'urée toutes les fois qu'on dispose d'une quantité de gaz carbonique suffisante, car l'urée est un condensateur d'azote, sa teneur atteignant près de 47 0/0.

Nous avons été ainsi conduit à étudier d'une façon approfondie le problème de la transformation de l'ammoniaque en urée, en passant par l'intermédiaire du carbamate, dont nous avons dans un précédent travail, étudié les conditions de formation et de stabilité (1).

Historique. — Bassarow (2) le premier, a montré que le carbamate chauffé en tube scellé à une température comprise entre 130-140° produisait de l'urée; le carbonate d'ammoniaque du commerce ou sesquicarbonate fournit aussi de l'urée dans les mêmes conditions à 130°. Bassarow fait remarquer que la réaction est

(1) Ce *Bulletin*, p. 307.
(2) Bassarow, *Journ. f. prakt. Ch.* (2), 1876, t. 1, p. 283.

limitée par la réaction inverse, la décomposition de l'urée par l'eau, réaction bien connue de tous les chimistes.

$$CO\begin{cases}ONH^4\\NH^2\end{cases} = H^2O + CO\begin{cases}NH^2\\NH^2\end{cases}$$

Bourgeois (1) en opérant dans les mêmes conditions, soit à partir du carbamale, soit à partir des carbonates, sesquicarbonate et bicarbonate, a pu obtenir de l'urée, en chauffant dans tous les cas à 130°. Une expérience effectuée dans un autoclave en acier, avec 600 grammes de sesquicarbonate lui a donné 45gr,3 d'urée. Les rendements dans l'ensemble des essais ont varié de 1,5 jusqu'à 9,52 0/0. Bourgeois fait remarquer que l'acier a été assez fortement attaqué dans les conditions de ses expériences.

Plus récemment, Fr. Fichter et B. Becker (2) ont repris l'étude de cette formation de l'urée. Les faits établis dans cet intéressant travail, dont nous n'avions pas connaissance au moment de nos recherches sont les suivants :

1° La température de la formation la plus favorable est 135° ;

2° La tension de dissolution du carbamate d'ammoniaque serait de 36,6 à 36,9 atmosphères à 130° et de 41 atmosphères à 133° ;

3° La réaction (comme l'avait déjà dit M. Bassarow) est une réaction d'équilibre. On peut reproduire le même état final en partant de l'urée et de l'eau aussi bien qu'en traitant le carbamate seul.

Je cite les chiffres obtenus par Fichter et Becker dans deux séries d'expériences effectuées pendant 24 ou 48 heures de chauffe. Ils donnent le coefficient de transformation en fonction de la température, toutes les autres conditions restant les mêmes.

	24 heures.	48 heures.
115°	0.65 %	»
120	5.20	8.75 %
130	28.18	30.06
135	30.07	31.20
140	28.06	29.56
150	24.28	»

Les recherches que nous exposons dans ce travail, ont été poursuivies pendant la guerre ; elles faisaient partie d'un travail d'ensemble sur le problème de la fixation de l'azote. Quelques-uns

(1) Bourgeois, *Bull. Soc. chim.* (3), 1892, t. 7, p. 48 et 1897, t. 17, p. 474.
(2) Fichter et Becker, *B. ch. G.*, 1911, t. 44, p. 3473.

de nos résultats ont été déjà publiés (1), les autres le seront prochainement.

Étude statique de la réaction.

I. *Variance du système.* — Le carbamate d'ammoniaque se décompose en urée et en eau :

$$(1) \qquad CO(NH^2)(ONH^4) = CO(NH^2)^2 + H^2O$$

en même temps qu'il se dissocie

$$(2) \qquad CO(NH^2)(ONH^4) = CO^2 + 2NH^3$$

l'eau formée réagit sur le carbamate pour engendrer du carbonate :

$$(3) \qquad CO(NH^2)(ONH^4) + H^2O = CO^3(NH^4)^2$$

qui se dissocie lui-même en bicarbonate et NH^3 :

$$(4) \qquad CO^3(NH^4)^2 = CO^3H(NH^4) + NH^3$$

Enfin le bicarbonate se décompose lui-même partiellement :

$$(5) \qquad CO^3H(NH^4) = CO^2 + H^2O + NH^3$$

Toutes ces réactions équilibrées se superposent dans le système qui apparaît donc comme assez complexe.

Quelle est la variance d'un tel système ?

Supposons, pour préciser les idées, que le système initial soit constitué par le carbamate seul, ce qui correspondra effectivement aux conditions de nos expériences. Il est impossible, *a priori*, de prévoir le nombre de phases susceptibles d'exister à une température donnée.

Mais l'expérience nous a montré que dans les conditions de nos essais, il n'existait en dehors de la phase gazeuse qu'une seule phase liquide homogène.

(1) En collaboration avec M. F. Mayer. Equilibres monovariants dans le système ternaire eau, sulfate de soude, sulfate d'ammoniaque, *C. R.*, 1917, t. **165**, p. 787. — Equilibres monovariants dans le même système, *C. R.*, 1918, t. **166**, p. 5. — Sur le sulfate double de soude et d'ammoniaque, *C. R.*, 1918, t. **166**, p. 686. — *Ann. Chim. Phys.*, (9), t. **59**, p. 251 à 293. En collaboration avec Mlle Marchal et M. Gire. Sur quelques propriétés du nitrite de sodium, *C. R.*, 1920, t. **170**, p. 132. — Étude thermique du nitrite de sodium, *Bull. Soc. chim.*, (4), 1920, t. **27**, p. 254. — Action de l'acide nitreux sur les indicateurs colorés, *Bull. Soc. chim.*, (4), 1920, t. **27**, p. 362.— M. Fréjacques. Étude sur la synthèse de l'ammoniaque par catalyse, Thèse Paris, 1920.

Ce fait expérimental important nous permet de déterminer la variance du système.

Désignons par a, b, c, d, e, f et g, les pressions dans la phase gazeuse des sept corps $CO^2 2NH^3$, CO^2, NH^3, $CO(NH^2)^2$, $CO^3H(HNH)^4$, $CO^3(NH^4)^2$, H^2O, qui interviennent dans les réactions; par a_I, b_I, c_I, d_I, e_I, f_I, et g_I, les concentrations des mêmes corps dans la phase gazeuse. Si nous appliquons la loi d'action de masse aux cinq équations indépendantes précédentes, nous obtiendrons cinq relations entre les variables a, b...; d'autre part, chacune des pressions a, b,... est en relation avec les concentrations a_I, b_I,... du même corps dans la phase liquide, ce qui introduit sept nouvelles relations entre les 14 variables a, a_I, b, b_I,...

Nous avons encore deux autres variables, la température et la pression totale, cette dernière étant la somme des pressions partielles, a, b,...

Un système en équilibre sera complètement défini quand nous connaîtrons les valeurs correspondantes des 16 variables, or nous avons jusqu'ici 13 relations entre ces 16 variables. Le fait d'opérer avec le carbamate seul comme matière première introduit une nouvelle liaison entre les variables : les masses totales de carbone et d'azote contenues dans l'ensemble sont toujours entre elles dans le rapport de 1 atome de carbone pour deux atomes d'azote.

Nous avons donc finalement 14 relations entre les 16 variables, 2 variables restent indépendantes, le système est donc divariant.

Considérons maintenant le système en équilibre et admettons que la phase gazeuse n'occupe qu'un volume négligeable, nous avons une certaine pression totale. Augmentons le volume du système, il se produira une réaction qui aura pour but de tendre à s'opposer à cette augmentation de volume, c'est-à-dire que cette réaction amènera une diminution de pression. Il résulte de ce raisonnement qu'il existe pour chaque température une pression de dissociation maximum correspondant au cas où le volume de la phase gazeuse est négligeable.

Si donc nous n'envisageons, parmi tous les systèmes en équilibre possibles à une même température, que celui qui correspond à la tension maximum, nous rentrons dans un ensemble formant un système monovariant.

II. *Pressions d'équilibre maxima aux différentes températures.* — Nous nous sommes servis pour la détermination de ces pressions d'un récipient cylindrique en cristal dont les parois avaient 4 mm. d'épaisseur, *fig.* 1. Ce récipient R disposé verticalement est en relation par sa partie inférieure avec un tube trois fois recourbé et

terminé par une partie horizontale AD destinée à servir de manomètre à air comprimé. Le tube vertical AH qui fait suite au manomètre porte des boules destinées à donner plus de sensibilité au manomètre.

Le tube AD bien calibré avec un diamètre extérieur de 8 mm. et un diamètre intérieur de 1 mm. porte une division sur la plus grande partie de sa longueur. Notons enfin que le tube vertical placé entre le manomètre et le récipient possède un trait de repère O.

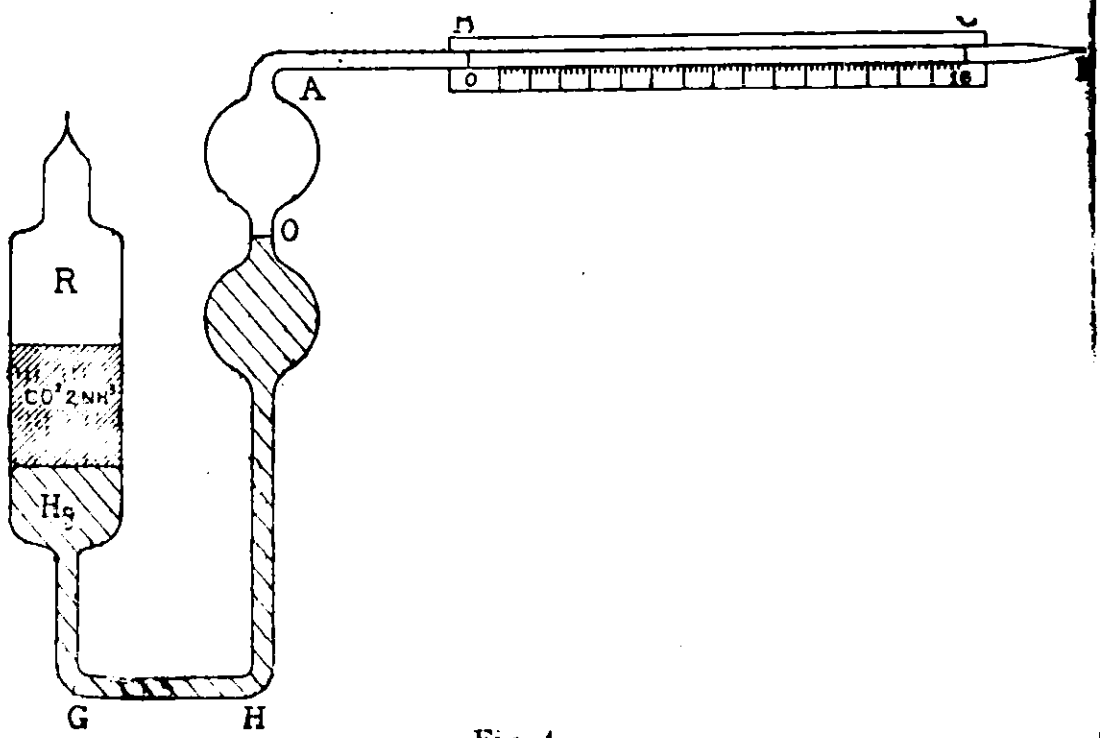


Fig. 1.

Pour procéder à un essai, on verse dans le récipient R du mercure de manière à amener son niveau dans le tube AH jusqu'au repère O; on ferme alors l'extrémité D du tube manométrique préalablement étiré à l'aide d'un trait de chalumeau, on note aussitôt la pression et la température de la masse d'air ainsi emprisonnée. On retire ensuite une partie du mercure du récipient R en ne laissant que la quantité nécessaire pour que celui-ci, dans les conditions des expériences, puisse remplir la plus grande partie du tube AD sans quitter le bas du récipient R. On remplit maintenant R avec le carbamate, on étire à la lampe la partie supérieure de R, et on plonge le tout dans un bain voisin de 70°, de manière à provoquer la dissociation partielle du carbamate avec production de gaz CO^2 et NH^3 qui chassent l'air et remplissent les parties vides. Quand R est suffisamment purgé d'air, on ferme l'extrémité E avec un trait de chalumeau. On réalise ainsi un système formé à partir d'un seul corps, le carbamate d'ammoniaque.

Le récipient est plongé dans un bain d'huile à température constante, disposé, comme nous l'avons déjà décrit lors de la dissociation du carbamate.

Le tube manométrique horizontal qui émerge seul du bain permet de suivre la variation de pression par le déplacement de la colonne de mercure. L'équilibre est atteint quand la colonne reste immobile. On note la division correspondante n.

Pour calculer la pression, on détermine en fin d'expérience, par des jaugeages au mercure, le volume v_1 du tube manométrique depuis le repère O jusqu'à la division initiale de la graduation, le volume v_2 de la partie graduée allant de la première division à la dernière marquée 16, et enfin le volume v_3 restant depuis la division 16 jusqu'à l'extrémité D.

Si la température du tube manométrique ne varie pas au cours des expériences, la pression correspondante à la division n est donnée par la formule :

$$\frac{H(v_1 + v_2 + v_3)}{(16 - n)\frac{v_2}{16} + v_3}$$

dans laquelle H désigne la pression initiale de l'air au moment de son emprisonnement. Une étude préliminaire avait montré préalablement que l'erreur commise en admettant la constance du diamètre du tube était négligeable.

La pression de dissociation est égale à la pression manométrique P augmentée de la pression correspondant à la différence de niveau mercuriel, entre le manomètre et le récipient R, soit une colonne de 13 cm. de mercure à la température du bain-marie.

Voici les lectures faites, par exemple, les 12 et 13 février.

	Temps.	Températures.	Divisions.	Pressions manom. en atm.	Correct. en atm.	Pression de dissociation en atm.
12-2	9 h. 45 m.....	150°	»	»	»	»
	10 h.....	150	13,3	»	»	»
	10 h. 15 m.....	150	14,4	»	»	»
	10 h. 30 m.....	150	14,9	»	»	»
	11 h.....	150	15,0	»	»	»
	11 h. 30 m.....	150	15,2	»	»	»
	12 h.	150	15,2	»	»	»
	12 h. 30 m.....	150	15,2	»	»	»
	13 h. 30 m.....	150	15,2	»	»	»
	14 h. 30 m.....	150	15,2	»	»	»
	15 h. 39 m.....	150	15,2	»	»	»

Temps.	Températures.	Divisions.	Pressions manom. en atm.	Correct. en atm.	Pression de dissociation en atm.
16 h. 30 m.....	150	15,2	54,92	0,167	55,09
17 h.....	136	14,5	»	»	»
18 h.....	135	13,7	»	»	»
18 h. 30 m.....	135	13,7	»	»	»
19 h.....	135	13,7	»	»	»
19 h. 30 m.....	135	13,7	»	»	»
13-2 9 h.....	135	13,7	32,97	0,167	33,147
10 h.....	125	12,6	»	»	»
11 h.....	122	11,7	»	»	»
12 h.....	122	11,5	»	»	»
13 h.....	122	11,5	»	»	»
14 h.....	122	11,5	20,78	0,168	20,95
15 h.....	108	8,2	»	»	»
16 h.....	100	3,6	»	»	»
17 h.....	100	3,5	»	»	»
18 h.....	100	3,5	»	»	»
19 h.....	100	3,5	8,86	0,168	9,03

Les divisions allaient en croissant dans le sens de B vers C. La masse d'air utilisée dans le manomètre avait été isolée à 13° et sous la pression H = 760. Pendant les divers essais, la tige manométrique resta à la température de 13°.

Calculons par exemple, la pression d'équilibre à 150°. Le poids de mercure correspondant au volume v_1 est égal à 39,6590 gr., celui de v_2 correspond à 5,9770 gr. et celui de v_3 à 0,5420 gr.

La pression dans le tube manométrique à 150° est donc égale à :

$$\frac{760.1(39.659 + 5.977 + 0.542)}{760\left[0.542 + (16-15,2)\frac{5.977}{16}\right]} = 54^{atm},92$$

La colonne mercurielle de 13 cm. à 150° donne en atm. un supplément de :

$$\frac{13 \times 13.233}{76 \times 13.595} = 0^{atm},167$$

13,233 et 13,595 sont les densités du mercure à 150° et à 0°.

La pression de dissociation du système étudié est donc égale à 55,08 atm. à 150°.

Des calculs semblables ont permis de dresser le tableau suivant :

t.	Pression de dissociation. atm.
100°	9,03
122	20,95
135	33,14
150°	55,09

Les pressions ainsi mesurées correspondent à des expériences dans lesquelles on s'était efforcé de remplir autant que possible le vase à expérience avec le carbamate; néanmoins, il est impossible pratiquement de se rapprocher très près d'un système dans lequel le volume de la phase gazeuse serait négligeable, par conséquent les pressions précédentes sont inférieures aux pressions cherchées et s'en écartent d'autant plus que la température est plus élevée.

De quel ordre peut être l'écart entre les valeurs expérimentales et les valeurs cherchées?

Pour nous en rendre compte, nous avons effectué de nouvelles déterminations avec un appareil aussi identique que possible avec le premier, mais en mettant en œuvre une quantité de matières moitié moindre environ. Dans les premiers essais, nous utilisions une dizaine de grammes de carbamate, dans ces derniers, nous n'avons employé que 5gr,20 et de plus nous avons augmenté la capacité libre du réservoir en diminuant la quantité de mercure employé.

Voici les données expérimentales correspondantes :

Temps.	Température.	Division.
9 h. 10 m	150°	"
10 h.	150	13,9
11 h.	150	16,1
12 h.	150	16,4
13 h. 45 m.	150	16,4
14 h.	150	16,4
15 h.	150	16,4

Pression et température de l'air au moment de la fermeture du manomètre : $H = 758,1$; $t = 14°,2$.

Poids de mercure correspondant au volume initial de l'air et à son volume au moment de l'équilibre : 48gr,213, 0gr,8785.

Température du manomètre au moment de l'équilibre : 14°,2.

Dénivellation du mercure du récipient R par rapport au mercure du manomètre : 15 cm.

On en déduit pour la pression manométrique 55,02 atm.; pour la colonne mercurielle 0,19; pour la pression de dissociation 55,21.

Nous avions obtenu dans notre première série d'expériences 55,09. Ces deux valeurs montrent que l'écart entre les deux pressions mesurées est de l'ordre des erreurs d'expériences, nous aurions dû trouver ici nécessairement une pression moindre; par suite des erreurs nous trouvons deux valeurs de même ordre de grandeur. La conclusion à tirer, c'est que la pression d'équilibre du système qui diminue avec l'augmentation du volume relatif de la phase gazeuse,

doit éprouver de ce fait une diminution assez faible, tout au moins tant que cette augmentation ne prend pas des proportions considérables.

Les valeurs obtenues dans nos expériences peuvent donc sans doute être considérées comme correspondant d'assez près aux pressions maxima de dissociation.

Comparons les pressions de dissociation du carbamate aux pressions de dissociation maxima du système précédent, nous obtenons le tableau suivant :

	Tension du carbamate.	Pressions maxima approchées.
	atm	atm.
100°	6,04	9,03
122	14,08	20,95
135	24,02	33,14
150	39,04	55,10

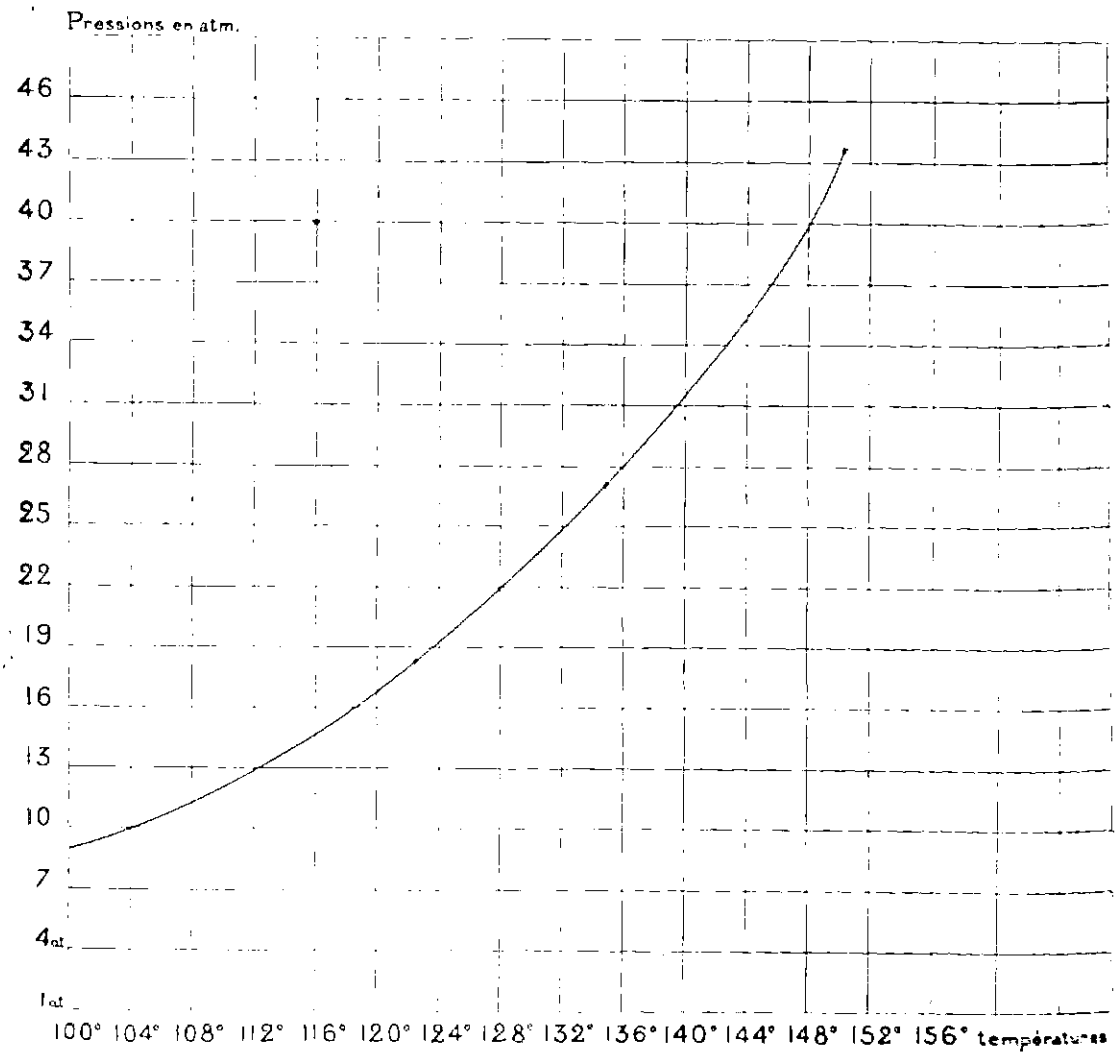


Fig. 2. — Courbe des pressions maxima d'équilibre.

On voit que les pressions maxima (*fig.* 2) sont supérieures à la

somme des pressions de l'eau et du carbamate d'ammoniaque. Si la réaction :

$$CO^2(NH^2)(NH^4)_{liq.} = H^2O_{liq.} + CO(NH^2)^2{}_{liq.}$$

se produisait seule, la pression du système serait inférieure à la tension du carbamate supposé solide augmentée de la tension maxima de la vapeur d'eau, la tension propre de l'urée étant négligeable. Or, à ces différentes températures, cette somme représente les valeurs suivantes :

100°	7,04
122	16,09
135	27,03
150	44,01

L'augmentation de pression est due à la superposition, à la réaction principale, des réactions secondaires signalées précédemment.

Quelle est l'expression algébrique qui traduit les pressions d'équilibre du système monovariant obtenu en prenant comme matière première le seul carbamate et en imposant au système la condition d'avoir une phase gazeuse nulle ou négligeable?

Désignons toujours par p la pression d'équilibre exprimée en atmosphères, nous aurons

$$\log p = \frac{A}{T} + B \log T + C$$

Déterminons A, B et C à l'aide des données correspondant aux températures 150°, 122° et 100°, nous trouvons ainsi suivant que nous opérons avec une table de logarithmes à 5 ou à 7 décimales

A.	B.	C.
— 1511	5,6	— 9,4
— 2029	2.5857	— 0.2533

Avec le dernier groupe de constantes, on obtient à la température de 135° la valeur suivante :

$$34^{atm},25$$

alors que la valeur trouvée est de 33,14 atm.

Quant à la chaleur absorbée dans la réaction et rapportée à une molécule de corps gazeux dégagé :

$$Q = 4.57A + 2BT$$

on trouve $10^{cal},82$ à la température ordinaire, soit 300° abs.

environ. Examinons les diverses réactions possibles et déterminons leur effet thermique soit à partir des corps solides.

	par mol. gaz. Cal
$CO^2 2NH^3_{sol.} = CO^2_{gaz} + 2NH^3_{gaz} - 39^{Cal},0$	13,0
$CO^2 2NH^3_{sol.} = CO(NH^2)^2_{sol.} + H^2O_{gaz} - 18^{Cal},8$	18,8
$CO^2 2NH^3_{sol.} + 4H^2O_{gaz} = CO^3(NH^4)^2_{sol.} + 12^{Cal},8$	»
$CO^3(NH^4)^2_{sol.} = CO^3HNH^4_{sol.} + NH^3_{gaz} - 11^{Cal},1$	11,1
$CO^3HNH^4_{sol.} = CO^2_{gaz} + H^2O_{gaz} + NH^3_{gaz} - 40^{Cal},7$	13,6

soit à partir des mêmes corps dissous, ce qui a pour but de rapprocher les valeurs thermiques de celles qui seraient obtenues à partir des mêmes produits fondus :

	Par mol. gaz. Cal
(1) $CO^2 2NH^3_{diss.} = CO^2_{gaz} + NH^3_{gaz} - 32^{Cal},7$	10,9
(2) $CO^2 2NH^3_{diss.} = CO(NH^2)^2_{diss.} + H^2O_{gaz} - 16^{Cal},1$	16,1
(3) $CO^2 2NH^3_{diss.} + H^2O_{gaz} = CO^3(NH^4)^2_{diss.} + 12_{Cal},1$	»
(4) $CO^3(NH^4)^2_{diss.} = CO^3HNH^4_{diss.} + NH^3_{gaz} - 10^{Cal},4$	10.4
(5) $CO^3HNH^4_{diss.} = CO^2_{gaz} + H^2O_{gaz} + NH^3_{gaz} - 33^{Cal},7$	11,2

Nous avons vu d'autre part que la chaleur dégagée par une molécule gazeuse était de l'ordre de $10^{cal},2$ à $10^{cal},8$. A quoi correspond exactement cette chaleur? Considérons l'équilibre réalisé dans la phase liquide supposée seule exister à une certaine température, si nous faisons apparaître une phase gazeuse correspondant à une quantité de gaz très faible, la chaleur mise en jeu rapportée à une molécule gazeuse sera voisine de $10^{cal},5$; or parmi toutes les réactions susceptibles de se produire, seules les réactions 1, 4 et 5 donnent une quantité de chaleur correspondant à des chiffres voisins de celui-ci, il semble donc que ce sont surtout ces réactions qui entrent en jeu pour produire les gaz nécessaires à la formation de la phase gazeuse.

III. — *Proportion d'urée formée dans le système en équilibre.*

— Dans la première partie de cette étude, nous avons établi la divariance du système et déterminé les pressions maxima de dissociation aux différentes températures. Nous avons complété ces données expérimentales par la détermination de la proportion d'urée formée dans les différents états d'équilibre.

Le carbamate placé dans un tube scellé rempli autant que possible est maintenu à une température déterminée et constante jusqu'à réalisation de l'équilibre; on étudie à ce moment la composition du système. On réalise ensuite le même équilibre à partir du système initial inverse $CO(NH^2)^2 + H^2O$ chauffé dans les mêmes conditions, ce qui permet une vérification.

En fait, au moment de l'équilibre le tube scellé contient deux phases, une phase liquide et une phase gazeuse qui prises isolément constituent elles-mêmes des systèmes en équilibre.

Nous nous sommes tout d'abord placés au point de vue pratique et avons déterminé le rendement en urée, c'est-à-dire le pourcentage d'urée réellement obtenu par rapport au poids d'urée qui serait formé dans une transformation totale en carbamate.

Nous avons ensuite envisagé l'équilibre dans la phase liquide seulement.

Le rendement pratique en urée ne dépend pas seulement de la température mais du volume dans lequel on opère la transformation d'une même quantité de carbamate. Aussi, dans tous nos essais, nous sommes-nous attachés à diminuer autant que possible le volume de la phase gazeuse, de manière que le rendement pratique défini comme nous l'avons vu, s'éloigne peu d'une valeur constante. En effet, dans le cas particulier où le système serait réduit à la phase liquide maintenue sous la pression d'équilibre envisagée, la concentration en urée serait toujours constante en même temps que tout l'azote combiné initial se trouverait intégralement dans la phase liquide, par conséquent le rendement pratique tel que nous l'avons défini plus haut serait lui-même une quantité bien déterminée pour chaque température.

En fait, dans nos essais, le volume de la phase gazeuse n'a jamais été négligeable par suite de l'impossibilité de fermer un tube complètement rempli de carbamate, mais comme nous l'avons montré, les modifications qui en résultent paraissent légères tout au moins tant que le volume relatif de la phase liquide est notable. Néanmoins, les valeurs que nous obtiendrons ne seront qu'approchées et doivent être considérées comme des valeurs minima.

Chauffage du tube. — Le tube scellé est chauffé dans un tube de fer plongeant dans un bain d'huile contenu dans un cylindre vertical, un thermorégulateur sensible à mercure et air permet d'en stabiliser la température. Un agitateur mû par une turbine à eau égalise la température du bain. Quatre tubes en fer disposés symétriquement par rapport à l'axe du bain permettent d'effectuer quatre opérations simultanées. On avait préalablement

étudié le 0 et le point 100 du thermomètre, pour effectuer les corrections convenables dans la détermination des températures. Le thermomètre indiquait la même valeur dans les tubes en fer et dans les différentes parties du bain sauf dans le voisinage immédiat des parois ou de la surface libre du liquide.

Point de fusion du produit de la réaction. — Nous avons déjà vu que le produit de la réaction formait un liquide homogène dans les conditions de toutes nos expériences; à la température ordinaire, le même produit est solide. Nous avons étudié la fusion sur un produit obtenu après 6 heures de chauffe à 145°. La liquéfaction commence à 78°, est complète à 90°, par refroidissement la cristallisation commence à 85°, elle est achevée à la température de 70°. Ces renseignements peuvent être utiles en vue de la manipulation des matières dans une opération industrielle.

Mesure du rendement. — Pour déterminer la proportion d'urée, nous dissolvons le contenu du tube dans l'eau. Sur des fractions connues de cette liqueur, nous dosons d'abord l'ammoniaque par un dosage alcalimétrique, puis l'azote total sous forme ammoniacale, après un traitement à l'acide sulfurique (Kjeldhal). Au moment de l'ouverture du tube, une petite quantité des gaz CO^2 et NH^3 se dégage, on les recueille et détermine la perte de poids correspondante. Cette perte est toujours très faible.

Prenons un exemple. 1gr,3275 de carbamate sont introduits dans un petit tube scellé de 2 cc. environ de capacité, puis chauffés pendant 24 heures à 145°. Après refroidissement, le tube perd au moment de son ouverture une quantité de matières égale à 0gr,032. La substance résiduelle est alors dissoute dans 100 cc. d'eau, 10 cc. de cette solution sont exactement neutralisés par 10cc,35 d'acide sulfurique au dixième normal; 10 cc. dégagent également après traitement par l'acide sulfurique une quantité d'ammoniaque neutralisée exactement par 33cc,05 du même acide.

On en déduit :

	gr
Azote total	0,4630
Azote ammoniacal	0,2568

La différence entre ces deux nombres correspond à l'azote urée :

Azote	0gr,2062

L'urée formée représente ainsi un poids de 0gr,4420.

Comme le poids de carbamate initial était de 1,3275, correspondant à 1,0211 d'urée, on obtient ainsi un rendement pratique de 43,3 0/0.

On peut d'ailleurs à partir de toutes les données précédentes, dresser le tableau suivant :

				Azote.
	gr			gr
Carbamate initial.....	1,3275	(pesé)	contenant	0,4764 (calculé)
Perte après ouverture.	0,0320		—	0,0134 (par diff.)
Résidu.....	1,2955	(par diff.)	—	0,4630 (dosé)
Carbamate résiduel...	0,7152	(calculé)	—	0,2568 (dosé)
Urée.....	0,4420		—	0,2062 (par diff.)
Eau de réaction.....	0,1326	(calculé)		
—	0,1383	(par diff.)		

Les gaz dégagés constitués par un mélange de CO^2 et NH^3 ont une composition se rapprochant de 2,6 NH^3 pour CO^2. Bien entendu, ce rapport déterminé à partir de chiffres assez faibles ne peut être considéré comme obtenu avec précision.

Des expériences préliminaires avaient établi que l'équilibre était bien atteint en 24 heures, ce fait fut vérifié d'ailleurs par l'étude de la réaction inverse.

Dans nos premiers essais, comme dans l'exemple qui vient d'être donné, nous déterminions ainsi l'urée par différence; nous avons effectué plus tard, en outre, une séparation complète de l'urée et pesé celle-ci directement. On avait ainsi un contrôle de l'exactitude de nos valeurs expérimentales. Nous exposerons dans la suite notre procédé de séparation.

Prenons un second exemple, relatif à une réaction effectuée encore à 145°, mais seulement pendant 5 heures.

Carbamate initial, $2^{gr},9745$; capacité du tube, 8 cc.

Perte à l'ouverture, $0^{gr},0005$.

SO^4H^2 $n/10$ nécessaire pour neutraliser les 5/100 du produit : $21^{cc},85$.

SO^4H^2 $n/10$ nécessaire pour le dosage total de l'azote sur les 5/100, $38^{cc},10$.

On en déduit un poids d'urée égal à $0^{gr},974$.

La séparation directe de l'urée conduit à $0^{gr},4870$ de ce corps contenu dans les 50/100 du total du tube, soit donc $0^{gr},972$ d'urée pour le tout. La concordance entre les poids d'urée déterminés l'un directement, l'autre par voie détournée, est très satisfaisante.

Le rendement en urée est finalement de 42,50 0/0.

Nous avons trouvé précédemment 43,3 0/0 avec une expérience prolongée pendant 24 heures, une durée de 5 heures semble donc insuffisante pour attendre l'état d'équilibre.

Une deuxième expérience conduite à côté de la précédente dans

le même bain et pendant le même temps nous a fourni un rendement concordant avec le premier :

Capacité du tube, 8 cc.

Carbamate introduit, $2^{gr},885$.

Perte à l'ouverture du tube, $0^{gr},0005$.

Dissolution du produit dans 100 cc.

Dosage alcalimétrique sur 5 cc., $21^{cc},35$, et $21^{cc},3$ de SO^4H^2 $n/10$.

Dosage azote total sur 5 cc. (Kjeldhal), 37 cc. SO^4H^2 $n/10$.

SO^4H^2 $n/10$ correspondant à l'azote urée, $15^{cc},7$.

Urée formée, $0^{gr},942$.

Séparation de l'urée et pesée directe de l'urée obtenue, $0^{gr},941$.

On obtient ainsi un rendement de 42,40 0/0.

Nous avons trouvé dans l'expérience parallèle 42,50 0/0.

Nous avons effectué des études semblables à 130°, 134°, 140° et 150°. Je donne encore ici les détails des expériences à 150°, expériences effectuées toujours par groupe de deux :

Durée de chauffe, 2 h.

Capacité des tubes, 5 cc.

	I.	II.
Carbamate	$1^{gr},8745$	$1^{gr},9750$
Dosage alcalimétrique sur 5/100	16^{cc} $n/10$ 16,3	$17^{cc},1$ $n/10$ 17,05
Dosage azote total sur 5/100 (Kjedhal)	24^{cc} $n/10$ 24,05	$25^{cc},3$ $n/10$ 25,3
Urée pesée directe sur 1/2	$0^{gr},2310$	$0^{gr},2465$
Urée totale déduite des dosages	0,4635	0,494
Urée totale pesée directe	0,462	0,493
Rendement	32,08	32,48

Une deuxième série de deux expériences effectuées à 150° avec 4 heures de chauffe nous a fourni les valeurs expérimentales suivantes :

	I.	II.
Durée de chauffe	2 h.	2 h.
Capacité des tubes	$4^{cc},1$	$5^{cc},2$
Carbamate initial	$2^{gr},0240$	$2^{gr},0035$
Dosage alcalimétrique sur 5/100	$14^{cc},4$ $n/10$ 14,35	$14^{cc},5$ $n/10$ 14,75
Dosage azote total sur 5/100 (Kjedhal)	$25^{cc},9$ $n/10$	$25^{cc},65$ $n/10$
Urée recueillie sur 1/4	$0^{gr},1735$	$0^{gr},1570$
Urée totale pesée directe	0,694	0,663
Urée totale d'après les dosages	0,6915	0,6615
Rendement	44,57 %	48,0 %

En réunissant les rendements précédents aux rendements mesu-

rés à d'autres températures, nous obtenons le tableau suivant qui donne les rendements moyens à l'équilibre :

Température.	Durée.	Rend. moyens.
130°	39 h.	39,2
134	40	39,2
140	40	41,3
145	24	43,3

A 150°, l'équilibre n'était pas encore atteint après 4 heures. En effet, si l'on construit la courbe donnant les rendements en fonction de la température, elle permet de concevoir un rendement plus grand à 150° de l'ordre de 46 0/0 environ.

La même transformation a été étudiée en sens inverse, à partir du système $CO(NH^2)^2 + H^2O$; les expériences étaient conduites autant que possible de manière à opérer sur la même quantité de matières et dans un tube de mêmes dimensions pour les essais effectués dans les deux sens à une même température.

On a trouvé à 145° que la quantité d'urée qui persistait en fin d'expériences représentait les 43,1 0/0 du poids initial. Nous avons trouvé 43,3 0/0 par la décomposition du carbamate.

A 130°, nous avons trouvé 39,4 0/0 au lieu de 39,2 dans l'autre sens.

La concordance dans les chiffres obtenus montre sans aucun doute que l'équilibre était bien atteint.

Fichter et Becker avaient effectué une mesure d'équilibre à 135° et trouvé des rendements de 40,6 et de 39,8 0/0 en partant soit du carbamate, soit de l'urée.

En rapprochant ces valeurs des nôtres, on constitue le tableau suivant :

	Carbamate.	Urée + eau.	Moyenne.
130°	39,02	39,04	39,03
134	29,92	»	39,92
135	40.06	39,08	40,02
140	41,03	»	41,03
145	43,03	43,01	43,02

La courbe des rendements donne à 135° une valeur concordant avec la moyenne précédente 40,2.

Equilibre dans la phase liquide. — La phase liquide envisagée seule constitue un système en équilibre, dans lequel la proportion d'urée est un peu plus grande que le rendement défini comme nous l'avons fait.

Dans le calcul du rendement nous comparons le poids d'urée

formée au poids d'urée qui serait engendrée par la transformation totale du carbamate, la proportion d'urée obtenue dans la phase liquide séparée est évidemment un peu plus grande, puisqu'on doit la comparer au poids du carbamate initial diminué de la masse des matières contenues dans la phase gazeuse. Toutefois, l'écart entre ces deux quantités est très faible et sans doute de l'ordre des erreurs d'expériences. Nous avons en effet conduit certaines recherches en effectuant nos dosages seulement sur la phase liquide solidifiée en un magma, facile à séparer de la petite quantité de matières solides non adhérentes provenant de la condensation des vapeurs et nous n'avons pas trouvé une valeur sensiblement différente de la précédente. Pourtant à 145°, nous avons obtenu 43,9 au lieu de 43,2. Le magma solidifié ne représente pas d'ailleurs exactement la phase liquide au moment de l'expérience. Comme la phase liquide ne se solidifie qu'entre 85° et 70°, les parties gazeuses condensées jusqu'à cette température doivent se dissoudre dans la phase, en la modifiant par conséquent, et ce n'est qu'à partir de la prise en masse du liquide que les parties qui continuent à se condenser se déposent sous forme non adhérente au magma.

Quoiqu'il en soit, nous considérerons les valeurs précédentes comme caractérisant sensiblement la concentration de l'urée dans la phase liquide.

Chaleur de réaction. — Supposons que le système se dissocie sans phase gazeuse, la réaction dominante sera la suivante :

$$CO^2 2NH^3 \rightleftarrows H^2O + CO(NH^2)^2$$

on aura :

$$CO^2 2NH^3_{liq.} \rightleftarrows H^2O_{liq.} + CO(NH^2)^2_{liq.}$$

Nous ne connaissons pas la chaleur de formation du carbamate fondu ni celle de l'urée, mais nous savons qu'elles diffèrent peu de celle de ces mêmes corps à l'état dissous, toutes les fois que l'eau est sans action chimique sensible.

L'un de nous a déjà déterminé les chaleurs de dissolution et de formation du carbamate :

	Cal
Chal. form.....	157,7
Chal diss.....	—3,8

On a de même pour l'urée :

	Cal
Chal. form.....	80,8
Chal. diss.....	—3,6

On en déduit par suite $7^{cal},7$ pour la chaleur de réaction précédente.

Appliquons la loi d'action de masse au système supposé seulement liquide et sans phase gazeuse, en faisant ici les réserves d'usage, puisque nous avons affaire à une matière qui n'est pas diluée.

Considérons dans le système un volume de substance v contenant en tout 1 mol. tant en urée qu'en carbamate et eau, appelons x les fractions de molécule urée et eau contenues dans le volume v, nous aurons $1-2x$ comme fraction de molécule carbamate. La loi d'action de masse appliquée à l'équation d'équilibre du système homogène liquide :

$$CO^2 2NH^3 \rightleftarrows H^2O + CO(NH^2)^2$$

nous fournit l'équation :

$$\frac{\frac{1-x}{V}}{\frac{x^2}{v^2}} = C^{te} \qquad \frac{1-x}{x^2} = \frac{C^{te}}{v}$$

et comme v peut être considéré comme constant, on peut écrire :

$$\frac{1-x}{x^2} = K$$

Dans le système considéré, l'urée et l'eau sont en quantités équivalentes, mais avec une phase gazeuse coexistante, cette condition n'est plus exactement remplie.

Calculons la chaleur de réaction en utilisant les valeurs de k correspondant à deux températures T_1 et T_2 d'après la formule classique.

$$Q = \frac{-4.57(\log K_1 - \log K_2)\, T_1 T_2}{T_2 - T_1}$$

Aux températures de 130° et 145°, nous avons trouvé pour le rendement en urée, proportion d'urée obtenue par rapport à la transformation totale, les valeurs suivantes :

	t.	T.	R.	log K.
1.....	130°	403	0,393	0,59441
2.....	145	418	0,439	0,46104

donc :

$$Q = \frac{-4.57 \times 0.13037 \times 403 \times 418}{15} = -6700 \text{ cal. ou } -6^{Cal},7$$

Nous avons trouvé précédemment $-7^{cal},7$ pour la chaleur appro-

chée de la réaction, valeur approchée à 1 ou 2 cal. près, puisque nous ne connaissons pas les chaleurs de fusion et que nous les avons remplacées par les chaleurs de dissolution qui en sont très voisines mais non rigoureusement égales. La valeur théorique, $-6^{cal},7$ concorde donc parfaitement avec la valeur expérimentale, elle apporte une confirmation *a posteriori* de la valeur de nos nombres, obtenus cependant dans des conditions d'existence simultanée d'une phase gazeuse, mais aussi réduite que possible.

N° 31. — Action de l'éther dichloré $CH^2Cl.CHCl.O.C^2H^5$ sur le dérivé magnésien mixte du bromure d'allyle, par **M. R. LESPIEAU.**

(31.3.1922).

L'action de l'éther chlorométhylique sur les dérivés magnésiens mixtes donnait à penser que les élhers oxydes renfermant le groupement -CHCl-O-R seraient susceptibles de réagir d'une manière analogue. M. Bresch et moi avons vérifié le fait en traitant le dérivé dimagnésien de l'acétylène par l'éther dichloré ordinaire. (*C. R.*, t. **156**, p. 710).

On peut le vérifier également en utilisant le dérivé magnésien mixte correspondant au bromure d'allyle. On opère comme il a été indiqué à propos de l'éther chlorométhylique (*C. R.*, t. **144**, p. 1161), c'est-à-dire que sur des copeaux de magnésium, baignés par de l'éther, on fait tomber alternativement de petites quantités de bromure d'allyle et d'éther dichloré, en ringardant souvent la masse pâteuse qui prend naissance.

L'opération terminée on chasse l'éther au bain-marie, puis on procède à un entraînement à la vapeur d'eau. En dehors du biallyle, et des produits à points d'ébullition élevés, qui se forment assez abondamment, on recueille un liquide bouillant vers 155°; on l'agite avec une solution de potasse, puis avec de l'eau, après quoi on le sèche au chlorure de calcium. Redistillé ensuite il bout à 156-157° ; mais malgré la constance de son point d'ébullition c'est un mélange à peu près équimoléculaire de monochloracétal avec le corps attendu $\begin{array}{l} CH^2Cl\text{-}CH\text{-}CH^2\text{-}CH=CH^2 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad\quad OC^2H^5 \end{array}$. En effet l'analyse a indiqué les nombres suivants :

	Trouvé.	$C^7H^{13}ClO$.	$C^8H^{15}ClO^2$.	Mélange équimoléculaire.
C	51.35	56.56	47.2	51.88
H	8.76	8.75	8.57	8.63
Cl	23.92	23.90	23.2	23.60

La cryoscopie en solution acétique indique, pour un abaissement de 0°,5 un poids moléculaire égal à 157, le mélange équimoléculaire voudrait 150. Enfin, la réfraction moléculaire trouvée, 38,85 est voisine de celle de ce mélange, 38,03.

Pour séparer ces deux corps on a utilisé l'action du brome; le mélange a décoloré à peu près un atome d'halogène là où on se serait attendu à en voir disparaître deux si l'on n'avait eu affaire qu'au composé éthylénique. On a distillé ensuite sous pression réduite, ce qui a fourni de l'acétal monochloré puis le composé $CH^2Br\text{-}CHBr\text{-}CH^2\text{-}CH(OC^2H^5)\text{-}CH^2Cl$ bouillant à 143-144° sous 16 mm.

Sa densité à 25° égale 1,630, son indice pour la raie D à la même température égale 1,5115, d'où une réfraction moléculaire trouvée 56,75, la théorie voulant 56,80.

La cryoscopie acétique a indiqué un poids moléculaire égal à 304 pour 0°,25 d'abaissement et 323 pour 0°,70; la théorie veut 308,5.

L'ensemble des halogènes a fourni, pour 100 grammes de substance, un mélange de sels argentiques pesant 170gr,2 le chiffre théorique étant 168gr,4.

L'attaque de ce dibromure par la poudre de zinc et l'alcool a conduit au composé cherché $CH^2Cl\text{-}CH(OC^2H^5)\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CH^2$. Celui-ci est un liquide bouillant à 158°-158°,5 sous la pression normale. Sa densité à 17° égale 0,967. Son indice de réfraction pour la raie D à la même température est 1,44 d'où une réfraction moléculaire trouvée 40,86 la valeur théorique étant 40,558.

A l'analyse il a donné les nombres suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $C^7H^{13}OCl$.
C	56.484	56.565
H	8.837	8.754
Cl	23.791	23.905
O par différence	10.688	10.776

Ce composé fixe deux atomes de brome et redonne ainsi le corps qui a servi à l'obtenir. (Ébullition 138-139° sous 14 mm. densité à 17° 1,617, réfraction moléculaire 56,705.)

Le rendement en composé éthylénique pur, par rapport au bromure d'allyle employé n'est guère que de 3 0/0 du rendement théorique, aussi l'étude de ce corps n'a-t-elle pas été poussée plus avant.

Il est possible que l'acétal monochloré rencontré dans cette réaction ait été amené par l'éther dichloré utilisé, ce composé étant assez difficile à obtenir à l'état de pureté.

N° 32. — Sur les acides gras de l'huile de colza; par E. RAYMOND.

(11.3.1922).

L'huile de colza a fait l'objet d'un certain nombre de travaux, destinés à établir de façon précise sa constitution chimique. Reimer et Will (*D. ch. G.*, t. 20, p. 2385; 13 j. 1887 et 13 déc. 1886) ont démontré, sans contestation possible, l'existence et la formule du principal acide solide de cette huile : l'acide érucique. Mais ils n'ont pu déterminer la nature des acides liquides, dont ils auraient isolé un nouvel acide qu'ils envisageaient comme un acide hydroxylé : l'acide rapique, résultat fort peu probable, puisque l'indice d'acétyle de l'huile de colza est sensiblement nul. Zellner (*Monatsheft für chemie*, 1896, p. 309) a repris le problème et son élève Grabner (*Die Seife*, 7 septembre 1921, p. 167) a montré, peu de temps avant que ce travail ne fût terminé, l'identité de l'acide rapide et de l'acide oléique.

Dans cette recherche je me suis proposé de séparer, autant que possible, et d'identifier les principaux acides des glycérides de cette huile.

Les expériences ont été effectuées sur une huile industrielle provenant de colzas hindous. Les constantes de cette huile, son indice d'iode 106, son poids moléculaire moyen 312,8, son indice d'acétyle sensiblement nul s'écartent peu de celles des huiles européennes dont la constitution doit être probablement peu différente.

J'ai constaté, toutefois, que cette huile contenait beaucoup plus d'acides linoléiques et linoléniques que les huiles européennes, étudiées par les auteurs déjà cités. Aussi les méthodes de séparation qu'ils ont indiquées sont-elles dans ce cas peu satisfaisantes. Comme les acides gras de l'huile de colza distillent dans le vide, sans décomposition (à condition d'éviter toute surchauffe) la méthode qui s'impose comme la plus simple et la plus rationnelle consiste à distiller dans le vide les acides gras eux-mêmes. Et cela d'autant plus que l'huile de colza contient beaucoup d'acides solides dont la séparation s'effectue facilement par essorage.

Il est donc nécessaire de préparer ces acides gras, ce qui se fait aisément par la méthode ordinaire.

On saponifie l'huile de colza par fractions d'un demi kg. en versant 300 cc. de soude commerciale à 40° B. dans l'huile légèrement chauffée et additionnée de 10 0/0 (soit 50 cc. d'alcool). La pâte chauffée doucement jusqu'à fusion est versée dans deux litres d'eau maintenue à l'ébullition le temps suffisant pour chasser l'alcool. Après refroidissement, la solution de savon additionnée d'acide sulfurique $n/10$ laisse facilement séparer les acides gras que l'on fond et lave à l'eau bouillante. Une double filtration sur filtre humide puis filtre sec permet de recueillir les acides gras dont on achève la dessication sur du sulfate de soude anhydre.

L'identité des indices de neutralisation et saponification de ces acides indique qu'ils ne contiennent plus de glycérides, donc que la saponification a été parfaite.

J'ai préparé de la sorte 6 kgs d'acides gras qui furent soumis à 5 rectifications successives dans le vide, en chauffant au bain d'air, par quantités d'un demi-kg. environ, dans un courant d'acide carbonique destiné à faciliter l'ébullition et à entraîner les vapeurs. Après 5 distillations, je n'ai plus obtenu que les fractions suivantes :

1° Un acide gras solide (50 gr. après purification)					
2° Une fraction bouillant entre.....		220°-225°	sous 14^{mm}	3/4 litre	
3°	—	—	225°-227°	—	3/4 —
4°	—	—	227°-240°	—	0^{l},400
5°	—	bouillant à plus de...	240°	—	3^{l},500

Nous laisserons de côté dans cette étude les fractions qui passent au-dessus de 240° et ne contiennent guère que de l'acide érucique parfaitement connu.

Analyse des fractions.

1re *fraction.* — L'acide solido, qui constitue cette première fraction, exprimé entre des feuilles de papier filtre, de façon à enlever la plus grande partie des acides liquides, puis recristallisé dans l'alcool, fond à 61°.

Son poids moléculaire déterminé au moyen de soude alcoolique s'élève à 256.

Cet acide gras est donc de l'acide palmitique.

3e *fraction.* — Elle laisse déposer par refroidissement une faible quantité d'un acide gras solide d'indice d'iode sensiblement

nul, de poids moléculaire 283, ce qui correspond bien à l'acide stéarique.

L'indice d'iode de cette fraction 150 et son poids moléculaire moyen 280 prouvent qu'elle contient à côté de l'acide stéarique d'autres acides moins saturés que j'ai essayé d'identifier au moyen de leurs dérivés bromés.

2 gr. d'acides gras dissous dans 40 cc. éther + 5 cc. acide acétique, additionnés d'un léger excès de brome et refroidis 5-6 h. à 0° ne donnent qu'un très faible précipité d'hexabromures.

2gr,48 d'acides dissous dans 40 cc. d'éther de pétrole additionnés d'un léger excès de brome refroidis pendant 5 h. à 0° ont fourni 0gr,168 de tétrabromure linoléique, soit 6,75 0/0 de tétrabromure pour 100 gr. d'huile, ce qui correspond à 3,4 0/0 d'acide linoléique.

Bien que ces bromures soient un peu solubles dans l'éther et l'éther de pétrole à 0°, ces résultats ne permettent pas d'expliquer la valeur élevée de l'indice d'iode de cette fraction.

Il restait à examiner si cette fraction ne contiendrait pas de l'acide oléique ou l'un de ses isomères.

J'ai tenté de séparer l'acide oléique du mélange par la méthode aux sels de baryum : l'oléate de baryum étant insoluble dans le benzène, tandis que les sels d'acides moins saturés, linoléates et linolénates y sont aisément solubles.

On prépare d'abord un sel soluble d'acides gras en versant par exemple 100 cc. d'acides dans un mélange de 500 cc. eau et 50 cc. ammoniaque chauffés au bain-marie. Après dissolution du savon d'ammonium on laisse un peu refroidir et l'on précipite par 1/2 litre d'une solution à 15 0/0 de chlorure de baryum. Il faut éviter que la température ne soit trop élevée sinon le savon est susceptible de fondre, de s'altérer et il est alors impossible d'en rien tirer.

On obtient à température convenable (50° environ) un savon en petits fragments faciles à filtrer, essorer et laver, qui cèdent une bonne partie de leur eau par expression, entre des feuilles de papier filtre.

Un séjour sur $CaCl^2$ dans le vide, pendant 5-6 jours, achève de les sécher. Ils se pulvérisent alors facilement sous la pression du doigt.

Ces sels, maintenus à l'ébullition avec du benzène, puis refroidis, n'ont donné que très peu de sel insoluble; celui-ci fut lavé au benzène, mis de nouveau en suspension dans le benzène chaud, puis agité avec HCl $n/10$. Après lavage à l'acide chlorhydrique et

à l'eau, la solution benzénique, séchée sur du chlorure de calcium, laisse par évaporation du benzène dans le vide environ 6-7 gr. (pour 100 gr. d'acides) d'un acide solide identique à l'acide stéarique isolé précédemment. Ce résultat, d'ailleurs, ne doit pas être considéré comme quantitatif, l'oléate de baryum étant un peu soluble dans le benzène.

Puisque cette fraction ne contient qu'un peu d'acide stéarique et pas d'acide oléique, la valeur élevée (150) de son indice d'iode, valeur qui serait encore légèrement plus grande après élimination de l'acide stéarique, ne peut s'expliquer que par la présence : soit de l'acide β-hnolénique découvert par Erdmann et Bedford (*D. ch. G.*, t. **42**, p. 1, 1909) qui ne fixe, d'après eux, que 4 atomes de brome, ou de ces acides β.γ-linoléiques découverts par Katsumi Takahasi (*Chem. Abstr.*, 1919, t. **13**, p. 1583) dont les bromures sont solubles dans l'éther de pétrole.

Cette fraction contient donc :

Un peu d'acide stéarique, une faible quantité des acides linoléiques et linoléniques dont les bromures sont insolubles, dans l'éther de pétroles et l'éther, une forte quantité des acides linoléniques ou linoléiques dont les tétrabromures sont solubles.

La fraction n° 2 qui ne correspond pas à une température fixe d'ébullition est un mélange des fractions 1 et 3.

4° *fraction.* — Cette fraction était en quantité trop faible pour que la distillation permette d'en séparer totalement l'acide érucique. Mais on en sépare facilement la plus grande partie des acides solides : érucique et stéarique, par dissolution dans l'alcool (2 volumes d'alcool pour un d'huile) et refroidissement dans un mélange de glace et de sel. Aprés évaporation de l'alcool, les acides ont été convertis en sel de baryum comme précédemment et séchés, puis extraits par fraction de 50 gr. au moyen de 100 cc. d'un mélange bouillant d'alcool à 95 0/0 + 15 0/0 benzène, au refrigérant à reflux. Le sel de baryum fond à la température d'ébullition du solvant et comme il est beaucoup plus dense il reste au fond du récipient; aussi convient-il d'agiter énergiquement pour favoriser la dissolution des linoléates et linolénates de Ba. Le lavage à l'alcool + 15 0/0 de benzène fut répété 6 fois pour chaque fraction de 50 gr.; entre chaque opération on laisse refroidir de façon à ce que les sels de Ba se solidifient, ce qui permet de décanter facilement la solution et de procéder à un nouveau lavage.

Les sels insolubles dans le mélange alcool-benzène, traités comme il a été déjà dit ont fourni un acide liquide, assez forte-

ment coloré en brun, ce qui est dû à ce que les sels de baryum d'acide gras ne fondent pas sans s'altérer.

Cet acide purifié par distillation dans le vide a donné environ 50 gr. d'un produit : dont $2^{gr},34$ correspondent à 17 cc. de soude alcoolique 0,49 n d'où un poids moléculaire $\frac{2340}{17 \times 0.49} = 280,9$; $0^{gr},25$ fixent une quantité d'iode correspondant à $18^{cc},3$ d'hyposulfite 0,98 $n/10$, d'où un indice d'iode $\frac{18,3 \,.\, 12,7}{2,5}\, 0,98 = 91$.

Cet acide fond du reste à 13°,5.

Il résulte de là que c'est un isomère de l'acide oléique : c'est l'acide rapique étudié par Reimer et Will puis Zellner.

Pour l'identifier j'ai préparé les acides dihydroxylés de ce corps et d'un échantillon d'acide oléique pur, par la méthode d'oxydation de Hazura, que j'ai légèrement modifiée : on verse 5 gr. d'acides gras dans 6 cc. de lessive de soude dilués dans 100 cc. d'eau et chauffés au bain-marie. La solution limpide est étendue à 350 cc. puis refroidie.

On y ajoute alors peu à peu en agitant 350 cc. de permanganate de potasse à 1,5 0/0. Après 30 minutes de repos, la solution est franchement acidulée avec SO^4H^2 $n/10$, puis additionnée de solution de gaz sulfureux jusqu'à dissolution du bioxyde de manganèse précédemment formé. L'acide obtenu est essoré pour éliminer la plus grande partie du liquide puis remis en suspension dans de l'eau acidulée pendant 12 heures environ. Il ne contient plus dès lors de manganèse, et peut être séché à l'étuve et lavé au benzène. Après 4 cristallisations dans l'alcool, le point de fusion de l'acide obtenu reste constant :

Point de fusion de l'acide dioxyoléique	129°8
— — dioxyrapique.....	130

L'acide liquide isolé, est donc de l'acide oléique. C'est du reste, le résultat trouvé par Grabner un peu avant moi-même.

Le point de fusion 130° observé pour l'acide dioxystéarique est un peu bas, mais cela peut s'expliquer assez facilement si l'on remarque que ce point de fusion varie avec le réactif oxydant et sans doute, plus généralement, selon le mode de préparation.

Ainsi, d'après Albitzki :

		Oxydation	
		au MnO^4K.	avec $S^2O^8Am^2$ à chaud.
L'ac. oléique	donne un acide fondant à	129°-130°	85°-83°
— élaïdique	— —	87°-86°	129°

Ces acides dihydroxylés sont d'ailleurs deux racémiques (Freundler, *Bull. Soc. chim.*, 1895, t. **13**, p. 1052).

Puisque les oxydants peuvent les transformer l'un dans l'autre, il peut sans doute s'établir entre eux un équilibre, variable avec les conditions de leur préparation (en particulier la température).

D'où les variations de point de fusion, très notables, trouvées par les divers auteurs. Je me propose, du reste, de vérifier, cette explication.

En résumé on peut classer comme suit les acides gras de l'huile colza.

Acide érucique; acides linoléiques ou linoléniques à bromures solubles; acide palmitique; acide oléique; acide stéarique; acides linoléniques ou linoléiques à bromures insolubles.

N° 33. — Sur l'éthérification du diéthylmalonate acide d'éthyle et de l'acide diéthylmalonique; par M. Philippe DUMESNIL.

(18.2.1922).

Dans une note précédente (1), j'ai décrit quelques propriétés du diéthylmalonate acide d'éthyle pur. En poursuivant l'étude de ce composé, j'ai constaté que le carboxyle libre s'éthérifiait très difficilement par les méthode directes.

En effet, si on maintient à l'ébullition une solution de 18gr,80 (1/10 de molécule) de diéthylmalonate acide d'éthyle dans 100 cc. d'alcool absolu contenant 2 1/2 0/0 de gaz chlorhydrique, après 90 heures, on retrouve encore 7gr,60 d'acide-éther inaltéré. On peut isoler en outre 10gr,50 d'un produit neutre qui est un mélange de diéthylmalonate neutre d'éthyle et de diéthylacétate d'éthyle. Ce dernier corps (10 0/0 environ), provient évidemment de la décomposition d'une quantité équivalente de diéthylmalonate acide d'éthyle d'après l'équation :

$$\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} COOC^2H^5 \\ COOH \end{matrix} = CO^2 + \begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\!\!>CH\text{-}COOC^2H^5$$

Il semble donc que cette réaction, très nette à partir de 140° comme je l'ai signalé (*loc. cit.*), se produise même à la température de l'alcool bouillant, du moins en présence d'acides minéraux. Ainsi s'expliquent les résultats obtenus par Preiswerk (2)

(1) *C. R.*, 1921, t. **172**, p. 1043.
(2) *Helv. Ch. Acta.*, t. 2, p. 647.

dans son étude sur l'éthérification de l'acide diéthylmalonique par l'alcool éthylique en présence d'acide sulfurique ou chlorhydrique. A 50°, cet auteur n'a pu isoler de produit défini, mais à 90° il a constaté la formation de diéthylacétate d'éthyle et le départ de gaz carbonique.

J'ai repris ces expériences et constaté qu'en chauffant à l'ébullition une solution de 16 gr. (1/10 de molécule) d'acide diéthylmalonique dans 100 cc. d'alcool absolu reufermant 2 1/2 0/0 d'acide chlorhydrique, après 15 heures, on ne retrouve que 0gr,90 d'acide diéthylmalonique. Il s'est formé 13gr,50 de diéthylmalonate acide d'éthyle, 2gr,40 de diéthylmalonate neutre et seulement des traces de diéthylacétate d'éthyle. Le dosage de l'acide diéthylmalonique en présence de diéthylmalonate acide d'éthyle a été effectué par la méthode que j'ai indiquée précédemment (1).

Il apparait donc que la transformation de l'acide diéthylmalonique en diéthylmalonate acide d'éthyle par éthérification directe est difficile, mais beaucoup moins que la transformation du diéthylmalonate acide en diéthylmalonate neutre.

Il était naturel que l'acide diéthylmalonique s'éthérifiât difficilement puisque ses éthers se saponifient difficilement. En effet, de nombreux auteurs, V. Meyer, Wegscheider et Brühl entre autres, ont signalé le rapport existant entre les phénomènes d'éthérification et de saponification. Mais, d'autre part, Haller (2) avait montré antérieurement que, dans les acides bibasiques comme l'acide bomocamphorique, le carboxyle qui s'éthérifie le plus facilement est aussi celui qui se saponifie le plus facilement.

Dans le cas présent, il n'en est plus de même. En effet, le diéthylmalonate acide d'éthyle peut être considéré comme provenant, soit de l'acide diéthylmalonique par éthérification et dans ce cas, le carboxyle libre est le plus difficilement éthérifiable, soit du diéthylmalonate neutre d'éthyle par saponification partielle et, dans ce cas, le carboxyle libéré est le plus facilement saponifiable. Ce fait est dû vraisemblablement à la différence de constitution de l'acide diéthylmalonique et des acides étudiés par Haller. Le premier en effet a ses deux carboxyles liés au même atome de carbone, tandis que dans les autres le point d'attache est sur des chaînes différentes.

(Travail du laboratoire de Chimie organique de la Faculté des sciences de Paris).

(1) *Bull.* (4), t. 31, p. 320.
(2) *C. R.*, t. 103. p. 112.

N° 34. — Sur le remplacement des groupes diazoïques par les groupes nitrogènes (1); par V. VESELÝ et K. DVOŘÁK.

(8.3.1922)

Le remplacement des groupes diazoïques par les groupes nitrogènes fut réalisé pour la première fois par T. Sandmeyer (*D. ch. G.*, t. **20**, p. 1494), en faisant agir un excès d'acide azoteux sur les solutions de chlorures ou de sulfates diazoïques en présence d'oxyde cuivreux en poudre. L'auteur avoue lui-même que sa méthode ne donne que des rendements très faibles, sauf toutefois pour la préparation du nitrobenzène à partir d'aniline; en ce cas, on arrive jusqu'à 40 0/0 de la quantité théorique.

Plus tard, A. Hantzsch et J. W. Blagden (*D. ch. G.*, t. **33**, p. 2544), étudiant le remplacement des groupes diazoïques par divers autres groupes, prétendent avoir perfectionné la méthode Sandmeyer, en se servant pour la décomposition des sels diazonium d'un mélange de $Cu^2SO^3.CuSO^3$ (Chevreul) et d'un excès d'une solution d'un nitrite alcalin, ce mélange devant remplacer le nitrite cuivreux, inconnu jusqu'ici. Les mêmes auteurs purent constater, en même temps, qu'on peut obtenir dans la transformation de l'aniline en nitrobenzène des rendements presque quantitatifs, si on décompose le sel double de nitrate de phényldiazonium et de nitrate de mercure $[C^6H^5N^2(NO^3)]^2Hg(NO^3)^2$ par le cuivre moléculaire de Gattermann.

Généralement, on n'utilise le remplacement des groupes aminogènes par les groupes nitrogènes que dans les rares cas où l'introduction des groupes aminogènes dans le noyau aromatique s'effectue plus facilement que celle des groupes nitrogènes, comme c'est le cas, par exemple, pour la substitution du naphtalène en position β, c'est-à-dire pour la préparation du β-nitronaphtalène à partir de la β-naphtylamine.

Sandmeyer, en transformant la β-naphtylamine en dérivé nitré, n'avait obtenu que 7 0/0 de la quantité théorique, tandis que Hantzsch et Blagden arrivèrent, eux, à un rendement de 25 0/0. En revanche, J. Meissenheimer et R. Witte (*D. ch. G.*, t. **36**, p. 4154) purent constater, que le rendement de la méthode Sandmeyer se laisse augmenter jusqu'à 30-35 0/0 si l'on emploie

(1) Ce mémoire a été présenté le 20 octobre 1920 à la « Ceska akademie pro vedy umenf a slovesnost » à Prague.

un plus grand excès d'acide pour la diazotation et qu'on abandonne le mélange de diazonium avec l'oxyde cuivreux pendant plusieurs heures.

Cette dernière observation permettait de supposer que les rendements supérieurs obtenus par la méthode Hautzsch-Blagden ne sont point dus au principe de la méthode même, mais bien au fait que le rapport des corps réagissants employé par ces auteurs est plus favorable.

Afin de comparer les résultats que donnent ces deux procédés, nous avons entrepris une série d'expériences et nous avons pu nous convaincre qu'en employant les corps réagissants en proportions analogues, les deux méthodes offrent presque les mêmes rendements.

Nous avons eu, en même temps, l'avantage de trouver un nouveau mode pour remplacer les groupes diazoïques par des groupes nitrogènes et dans lequel nous faisons réagir la solution du sel diazonium sur un mélange de cuivre moléculaire de Gattermann avec une solution d'un nitrite alcalin, sans toutefois ajouter de nitrate de mercure. Au lieu du cuivre moléculaire, on peut aussi bien se servir du bronze de cuivre qu'on trouve dans le commerce sous le nom de « cuivre naturel C » (maison Ullmann à Fürth en Bavière).

Après avoir trouvé ce nouveau procédé, nous l'avons comparé avec celui de Sandmeyer et Hantzsch-Blagden et nous avons pu constater que les trois méthodes fournissent presque les mêmes rendements. Il s'en suit que la méthode Hantzsch-Blagden préconisée jusqu'à présent, est la moins recommandable. Elle ne donne pas de meilleurs rendements que les autres et exige la préparation du sel double $Cu^2SO^3 \cdot CuSO^3$, tandis que pour la méthode Sandmeyer, on se sert de l'oxyde cuivreux plus accessible. Nous avons remplacé cet oxyde par le cuivre moléculaire ou par le bronze naturel du commerce.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Transformation de la p-bromaniline en p-bromo-nitrobenzène.

Méthode Sandmeyer. — On dissout à chaud 5 gr. de *p*-bromoaniline dans 10 gr. d'acide acétique glacial, on ajoute 5 gr. d'acide sulfurique concentré et on dilue la solution par de l'eau froide en remuant constamment. Il se dépose alors le sulfate de l'amine sous

forme d'une masse cristalline; puis on diazote avec 5 gr. de $NaNO^2$ dans 20 cc. d'eau. La solution du sulfate de diazonium est introduite dans une solution de 24 gr. de $NaNO^2$ dans 100 cc. d'eau contenant 10 gr. d'oxyde cuivreux. Il se produit un vif dégagement d'azote; on abandonne le mélange pendant 3-4 heures à la température ordinaire; au bout de ce temps la réaction est complètement terminée. En distillant la solution acide avec de la vapeur d'eau, on obtient $3^{gr},5$ de *p*-bromo-nitrobenzène brut, soit 59,6 0/0 de la quantité théorique; une recristallisation dans l'alcool fournit le produit à l'état pur, fondant à 125°.

Méthode Hantzsch-Blagden : 5 gr. de *p*-bromaniline sont diazotés de la manière décrite et la solution du sulfate de diazonium est décomposée par 8 gr. de $Cu^2SO^3.CuSO^3$ et 24 gr. de $NaNO^2$ dans 100 cm. d'eau. Par entraînement avec la vapeur d'eau, on obtient $4^{gr},15$ de *p*-bromo-nitrobenzène brut, soit 70,6 0/0 de la quantité théorique.

Décomposition par le cuivre en poudre : 5 gr. de *p*-bromaniline sont transformés en dérivé diazoïque et la solution de ce dernier est versée sur 8 gr. de cuivre moléculaire de Gattermann et 24 gr. de $NaNO^2$ dans 100 cc. d'eau. Rendement $3^{gr},6$ de *p*-bromo-nitrobenzène brut, soit 61,4 0/0 de la quantité théorique.

Transformation de l'aniline en nitrobenzène.

10 gr. d'aniline sont dissous à chaud dans un mélange de 12 gr. d'acide sulfurique concentré et 10 cc. d'eau; après refroidissement, on diazote la masse cristalline avec une solution de la quantité correspondante de $NaNO^2$ dans l'eau et on verse la solution limpide de diazonium par petites portions dans un ballon de 1 litre de capacité contenant une solution aqueuse de $NaNO^2$ et le sel cuivreux ou le cuivre en poudre. La réaction terminée, le mélange est alcalinisé avec NaOH, le nitrobenzène entraîné par la vapeur d'eau et extrait à l'éther. On sèche la solution éthérée sur du chlorure de calcium et l'on chasse l'éther par distillation.

En opérant dans ces conditions, nous avons déterminé les rendements obtenus successivement par les trois procédés décrits, et, en changeant en même temps les quantités employées, soit de nitrite de soude soit du sel cuivreux ou de cuivre, nous avons obtenu les résultats suivants :

Quantité d'aniline employée : 10 gr.; de $NaNO^2$ pour la diazotation : 9 gr.

	$NaNO^2$ pour la décomposition du diazonium.	Catalyseur pour la décomposition du diazonium.	Rendement en nitrobenzene 0/0 de la quantité théorique.
1	30 gr.	16 gr. Cu^2O	30.3
2	30	16 gr. $Cu^2SO^3.CuSO^3$	40.8
3	30	32 gr. $Cu^2SO^3.CuSO^3$	44.6
4	30	10 gr. Cu	42.5
5	11	10 gr. Cu	33.8
6	30	3 gr. Cu	9.2

Les résultats résumés en un tableau, font voir que, pour obtenir de bons rendements, il faut employer, en tous cas, des quantités suffisantes de nitrite alcalin et de catalyseur.

Transformation de la β-naphtylamine en β-nitronaphtalène.

On dissout 10 gr. de β-naphtylamine dans 17 cc. d'acide acétique anhydre et on ajoute à la solution chaude 17 cc. d'acide sulfurique dilué (1 : 3); la solution laisse déposer, par refroidissement, le sulfate de l'amine sous forme d'une masse finement cristallisée; on diazote avec 17 gr. de $NaNO^2$ dans 68 cc. d'eau et on verse la solution limpide de diazonium peu à peu dans un ballon de 2 litres de capacité contenant 20 gr. du bronze de cuivre et 75 gr. de $NaNO^2$ dans 300 cc. d'eau. Au bout de 3-4 heures, la réaction est terminée. On sépare la β-nitronaphtaline formée des sels minéraux par épuisement à l'éther et on purifie, après évaporation, le résidu de la solution éthérée par distillation avec la vapeur d'eau. Rendement 3gr,4 soit 28,2 0/0 de la quantité théorique.

Laboratoire de chimie organique
de l'École Polytechnique tchèque de Brno (Tchécoslovaquie).

N° 35. — Étude sur les aminoalcools. Homologues de la novocaïne, par MM. E. POURNEAU et J. PUYAL.

(20.3.1922).

L'action de l'acide hypochloreux sur les carbures éthyléniques est devenue, surtout pendant la guerre, une opération industrielle. C'est par cette méthode que les Allemands ont préparé la chlorhydrine de l'éthylène qui était la matière première de l'ypérite mais dont la fabrication avait été réalisée dans un tout autre but:

la chlorhydrine du glycol servant, en effet, à la fabrication de l'indigo. Dans les laboratoires, cette réaction n'est pas très pratique (1), aussi doit-on accueillir comme un progrès cette observation que l'eau de brome très étendue agissant sur les carbures éthyléniques fournit des bromhydrines avec la plus grande facilité.

Cette réaction a été bien étudiée par Read et Hook (*Chem. Soc.*, oct. 1920, p. 1214) qui l'ont surtout appliquée à la préparation de la bromhydrine du glycol et de l'acide phénylbromolactique. Nous l'avons étendue à un certain nombre de carbures éthyléniques, en particulier au propylène, au butylène symétrique, à l'amylène et au propénylbenzène (2).

Ponr préparer ces carbures éthyléniques (3), nous nous sommes servis d'une composition à base de terre d'infusoires très voisine de celle du granulé contenu dans certains masques allemands et dont la nature avait été déterminée pendant la guerre par M. Borrel. Ce granulé, qui est un support tout à fait remarquable pour les masses catalytiques, est lui-même un excellent catalyseur pour les alcools. Il peut être préparé approximativement de la manière suivante : (la proportion d'argile varie de 20 à 30 0/0). On prend : terre d'infusoires, 40 ; argile, 30 ; liège granulé, 30. On fait une pâte avec de l'eau. On la sèche et on la chauffe à environ 900 1000° de façon à avoir une masse de consistance suffisante. La *porosité* dépend de la quantité plus ou moins grande d'infusoires et de liège ; la *solidité* dépend de la quantité d'argile. Il est indispensable que le liège soit totalement brûlé. Quand la masse est refroidie, on la concasse et on la crible à travers des tamis plus ou moins fins. Nous employons d'habitude des fragments de 2 à 3 mm.

On remplit, avec ce granulé, une canne en verre résistant d'environ 15 mm. de diamètre intérieur, et on fait déboucher, dans une de ses ouvertures, l'extrémité d'un autre tube court, légèrement effilé, dans lequel on introduit également du granulé et qui est chauffé à part. Dans le petit tube préalablement chauffé on laisse tomber, goutte à goutte (à la vitesse d'environ 200 gouttes par

(1) M. Detoeuf vient de faire connaître une méthode très élémentaire pour préparer les chlorhydrines et il est à présumer qu'elle obtiendra désormais toute la faveur des chimistes. (Detoeuf, *Bull. Soc. chim.* (4), t. 31-32, p. 102, 169, 176).

(2) La bromhydrine du propénylbenzène fournissant une base isomère avec l'éphédrine, nous nous en occuperons dans un mémoire spécial.

Mlle Montagne nous a aidés dans la mise au point de la préparation de ces carbures, nous lui exprimons nos remerciements.

minute) l'alcool à catalyser. Faisant suite à la canne de verre se trouve un ballon muni d'une tubulure latérale dans laquelle passe un long tube qui vient déboucher dans de l'eau de brome à 2 0/0 environ. Le granulé est chauffé à 400° environ, mais il n'est pas nécessaire d'observer une température précise. La catalyse se manifeste par la décoloration de l'eau de brome; elle débute au moment où le granulé est porté au rouge sombre. L'eau se condense dans le ballon et, avec des alcools élevés, on la distingue très nettement de la couche de carbure; dans les opérations bien conduites, l'alcool est presque totalement transformé en carbure éthylénique.

Nous avons préparé ainsi : le propylène, le butylène, l'amylène.

Pour le propylène, il ne peut y avoir aucun doute sur sa constitution car il n'y a qu'un carbure éthylénique possible.

Pour le butylène, trois isomères sont possibles: l'un, à chaîne ramifiée, doit être écarté; et des deux autres, à chaîne normale, c'est presque exclusivement le butylène symétrique qui se fait.

Le cas de l'amylène est plus complexe encore. On sait que, dans la décomposition de l'alcool amylique de fermentation par le chlorure de zinc, on obtient le 2-méthylbutène-2 ou triméthyléthylène $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>C=CH-CH^3$, à côté du 2-méthylbutène-3 ou isopropyléthylène $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>CH-CH=CH^2$ et du triméthyléthyléthylène $CH^2=C(CH^3)-CH-CH^3$ (1). Le passage du mélange sur l'alumine chauffé à 500° transformerait, d'après Ipatieff (2) le 2-méthylbutène-3 en triméthyléthylène qui serait ainsi le produit principal de la réaction quand on opère la déshydratation de l'alcool par l'alumine à haute température. Or, quand on emploie le granulé spécial à base de terre d'infusoires et d'argile, on obtient surtout du méthyléthyléthylène. La transformation de ce carbure en bromhydrine, puis en amino-alcool, par action de la diméthylamine sur la bromhydrine, fournit à peu près exclusivement le diméthylaminoéthyldiméthylcarbinol qui est, comme on le sait, la base de la stovaïne et dont la constitution est parfaitement définie par sa synthèse en partant de la diméthylaminoacétone. Par conséquent, la méthode que nous proposons permet d'obtenir un mélange de carbures en

(1) Wyschnogradsky, *Journ. Soc. chim. R.*, t. 9, p. 192; Eltekoff, *Journ. Soc. chim. R.*, t. 9, p. 222.

(2) *D. ch. G.*, t. 87, p. 3001.

C^5 où domine le méthyléthyléthylène dans une proportion que nous pouvons fixer à 70 0/0 au moins.

Bromhydrine du propylène.

Le propylène, préparé par la méthode décrite, est recueilli dans 10 litres d'eau de brome à 2 0/0, vieille d'environ trois jours, jusqu'à ce que la couleur du brome ait disparu. On agite souvent pendant le passage du propylène. Quand la décoloration est complète, on sature la solution de bromhydrine avec du sel marin (environ 3 kilos qui peuvent resservir souvent) et on extrait avec de l'éther. L'éther est séché sur du sulfate de soude. On filtre. On élimine l'éther à basse température et on rectifie le résidu dans le vide, puis à la pression ordinaire.

On obtient 60 gr, de bromhydrine bouillant à 144° à la pression ordinaire. Densité à 0° = 1,5988. Cette bromhydrine a déjà été préparée par Michael (*D. ch. G.*, t. **39**, p. 2785).

Bromhydrine du butylène.

$CH^3CHBrCHOHCH^3$

Comme nous l'avons dit, l'alcool butylique normal fournit surtout du butylène symétrique avec une très petite quantité d'éthyléthylène (ce dernier pouvant être mis en évidence en faisant passer le butylène brut dans du brome sec; en distillant le mélange de dibromures, on obtient un dibromure bouillant à 158° (156-159°) et une petite portion de dibromure α, β bouillant vers 165°). L'action du butylène sur l'eau de brome fournit la bromhydrine (40gr. en partant de 10 litres d'eau de brome à 1 0/0.

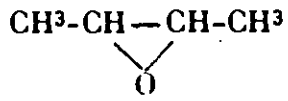
La bromhydrine bout à 63°, sous 16 mm. et à 154° à la pression ordinaire. Densité = 1,5016.

Chlorhydrine du butylène.

Nous avons préparé également la chlorhydrine $CH^3CHOHCHCl$-CH^3 en faisant passer du butylène dans un litre d'une solution d'acide hypochloreux contenant 22 gr. de Cl par litre. Cette solution étant préparée à l'aide du chlorure de chaux et d'acide borique (Bamberger, *Lieb. Ann.* t. **81**, p. 288), on obtient 20 gr. de chlorhydrine bouillant à 138-140°. Le butylène est assez lentement absorbé et la préparation de la chlorhydrine en consomme beau-

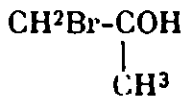
coup. Cependant, comme le butylène se liquéfie facilement, on pourrait peut-être opérer à basse température.

Oxyde de diméthyléthylène (Krassuski, *C.*, 1902, t. 2, p. 19).



On obtient cet oxyde avec d'excellents rendements quand on traite la bromhydrine ou la chlorhydrine par la soude caustique sèche et en opérant exactement comme pour l'oxyde d'éthylène. Il bout à 56° et possède une odeur éthérée agréable. Comme on peut s'en rendre compte en examinant la formule, cet oxyde ressemble beaucoup à l'éther sulfurique. Il était tout indiqué de l'essayer comme anesthésique général; des essais faits par M. Lemeland ont montré qu'il engorgeait les poumons des animaux par suite de formation de glycol correspondant (Eltekoff, *D. ch. G.*, t. **16**, p. 398).

Bromhydrine de l'amylène (bromométhyléthylméthylcarbinol).



Nous sommes partis d'un alcool commercial bouillant à 128-130°. Nous avons obtenu, avec d'excellents rendements et en un temps très court, de l'amylène distillant entre 29-35°, (la majeure partie au-dessous de 35°). Déjà ce point d'ébullition très bas indique la prédominance du méthyléthyléthylène qui bout entre 31-33°. On observe aussi des portions passant au-dessous de 30°, mais en petite quantité, et très peu de portions au-dessus de 36°; tandis que l'amylène du commerce distille en général entre 36-39°.

Sur la portion principale (33-35°) on fait agir l'eau de brome jusqu'à ce qu'on n'observe plus de décoloration. On sature avec du sel et on extrait avec de l'éther. On sèche la solution éthérée, on évapore l'éther et on rectifie dans le vide.

Finalement on obtient (en partant de 35 gr. d'amylène), 40 gr. de bromhydrine bouillant à 67°/18 mm.

Densité = 1,42 (densité du dibromure du diméthyléthyléthylène = 1,7005, et de la bromhydrine, d'après Beilstein, t. 1, p. 390, = 1,4104. Dosage de Br : 0gr,1954 de substance donnent 0,2255 AgBr. Calculé Br 0/0 : 47,90 ; trouvé : 49,18.

AMINOALCOOLS.

Diméthylaminopropanol.

$CH^3CHOHCH^2(NCH^3)^2$

On chauffe en tube scellé à 125° pendant 6 h. un mélange de 12 gr. de bromhydrine avec 65 cc. d'une solution benzénique de diméthylamine à 20 0/0. On traite le contenu du tube comme cela est indiqué dans des travaux antérieurs (E. Fourneau, (*Journ. de Pharm. et de Chim.*, juin 1907). En partant de 12 gr. de bromhydrine, on obtient 6 gr. d'aminoalcool bouillant à 45°/20 mm.

Titrage acidimétrique : Subst. : $0^{gr},329$; SO^4H^2 N/2 : $6^{cc},1$ (indicateur nitrophénol) ; calculé : $6^{cc},4$.

Diéthylaminopropanol.

Cet aminoalcool se prépare en traitant la bromhydrine du propylène (11 gr.), par la diéthylamine (13 gr.) en présence de benzène (20 cc.) On obtient une base bouillant à 157° à la pression ordinaire.

Titrage acidimétrique : subst. : $0^{gr},424$; SO^4H^2 N/2 : $6^{cc},5$. Calculé : 6,5.

Diméthylaminobutanol-2.3.

$CH^3CHOHCH(NCH^3)^2CH^3$

Cette base se prépare en traitant soit la bromhydrine, soit la chlorhydrine, soit encore l'oxyde d'éthylène. Elle bout à 53°/18 mm., ou à 145° à la pression ordinaire.

Diéthylaminobutanol.

Il bout à 74°/16 mm. et à 167-172° à la pression ordinaire.

Titrage acidimétrique : subst. : $0^{gr},582$; SO^4H^2 N/2 : $10^{cc},2$; calculé : 10 cc.

Diméthylaminodiméthyléthylcarbinol.

$C^2H^5-C(OH(CH^3)CH^2N(CH^3)^2$

Cet aminoalcool est, comme nous l'avons dit, identique à celui qu'on obtient en partant de la chloracétone et de la diméthylaminocétone. On l'obtient avec d'excellents rendements et dans un état de grande pureté. C'est ainsi que 25 gr. de bromhydrine,

traitée par la diméthylamine en sol. benzénique, fournit 14 gr. d'une base bouillant à la pression ordinaire à 144-146° et à 53°/18 mm. Avec la diéthylamine, on obtient une base bouillant à 94°/30 mm. identique avec celle qu'a décrite Einhorn (*Liebigs Ann.* p. 311-325). La constitution de la base diméthylaminée est établie d'une manière indiscutable à l'aide des propriétés de ses dérivés acidylés, ainsi qu'on le verra plus loin.

Dérivés acidylés.

Alors qu'à partir des termes en C^5, les dérivés benzoylés sont faciles à préparer et fournissent des sels caractéristiques, on éprouve des difficultés à obtenir des produits très purs et bien définis avec des bases homologues inférieures. Toutefois on peut toujours trouver un chlorure d'acide qui fournit des produits caractéristiques. Nous avons surtout mis en œuvre le chlorure de benzoyle, le chlorure de cinnamyle, et le chlorure de *p*-nitrobenzoyle.

Chlorhydrate de nitrobenzoyldiméthylaminopropanol.

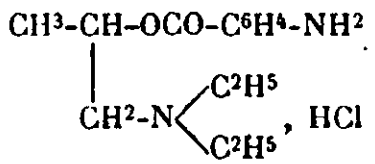
On ajoute une suspension de 5gr,4 de nitrochlorure de benzoyle dans 10 cc. de benzène à une solution benzénique au 1/3 de 3 gr. de diméthylaminopropanol. Le mélange s'échauffe vivement, reste d'abord limpide, puis se trouble et se prend en masse.

On obtient 7 gr. de chlorhydrate qu'on fait recristalliser dans l'alcool absolu additionné d'un peu d'éther anhydre. P. F. 198°.

Chlorhydrate de nitrobenzoyldiéthylaminopropanol.

On opère exactement comme dans le cas précédent en remplaçant la base diméthylaminée par la base diéthylaminée. On obtient des aiguilles bien cristallisées qui fondent à 187°.

Chlorhydrate d'aminobenzoyldiéthylaminopropanol
(méthylnovocaïne).



On réduit le chlorhydrate précédent par 4 gr. d'étain et 15 cc. HCl conc. On étend avec de l'eau. On précipite l'étain. On filtre le

sulfure et on évapore la solution dans le vide. Le sirop résiduel finit par se prendre en une masse cristalline qu'on essore sur des plaques poreuses et qu'on fait recristalliser dans une très petite quantité d'alcool absolu additionné d'éther anhydre. P. F. 150-152°.

Ce chlorhydrate est sensiblement plus anesthésique que la novocaïne, du moins si on en juge par son action sur la langue (ce qui permet, du reste, de faire des comparaisons tout aussi précises qu'avec les autres méthodes connues).

Le *chlorhydrate de nitrobenzoyldiéthylaminobutanol* s'obtient en mélangeant des solutions benzéniques à 50 0/0 de diéthylaminobutanol et de nitrochlorure de benzoyle. Le liquide s'échauffe mais la réaction n'est pas très violente. Au bout de quelque temps il se sépare une huile qui cristallise en grande partie. On essore et on fait recristalliser dans l'alcool absolu.

P. F. 148°. Saveur très amère et fraîche. Sensation d'anesthésie.

Chlorhydrate d'aminobenzoyldiéthylaminobutanol. — 5 gr. du chlorhydrate précédent sont réduits par 5 gr. d'étain et 20 cc. HCl en présence de quelques gouttes d'une solution de chlorure de platine. La réaction est énergique mais la température ne doit pas dépasser 40°. Dans la solution étendue on précipite l'étain par H^2S. La liqueur filtrée est évaporée à sec dans le vide. On neutralise par une solution de carbonate de soude et on extrait à l'éther. L'éther est évaporé et le résidu est exactement neutralisé par HCl en présence de tournesol. On évapore à sec; le sirop résiduel cristallise rapidement. On essore sur plaques poreuses et on fait recristalliser dans l'alcool absolu. P. F. 172°.

La sensation d'anesthésie produite sur la langue par ce chlorhydrate ressemble beaucoup à celle que provoque la cocaïne ; elle est un peu lente à se produire, mais elle est assez durable et beaucoup plus intense que celle de la novocaïne.

Les dérivés correspondants du diméthylaminobutanol sont difficiles à obtenir cristallisés et nous n'en avons pas continué l'étude.

Dérivés de l'aminopentanol.

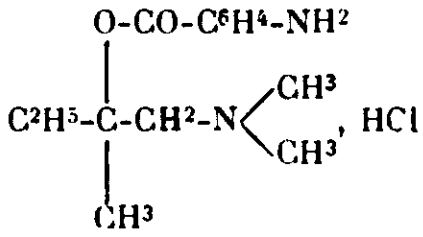
$$\begin{array}{c} CH^2\text{-}N(CH^3)^2 \\ | \\ C^2H^5\text{-}COH\text{-}CH^3 \end{array}$$

Ces dérivés sont de beaucoup les plus intéressants de la série, car ce sont eux qui fournissent la preuve que la catalyse de l'alcool amylique, dans les conditions que nous avons exposées, donne bien en majeure partie l'éthyldiméthyléthylène, car la bromhydrine obtenue en partant de cet amylène fournit, comme nous l'avons

dit, avec des rendements excellents, l'aminoalcool de la stovaine ou diméthylaminodiméthyléthylcarbinol. En particulier, le dérivé benzoylé de l'aminoalcool obtenu en partant de la diméthylamine fond exactement au même point que la stovaïne, soit 174-175°; la forme des cristaux est la même; le goût, l'odeur, la solubilité dans les divers solvants sont identiques; enfin, le mélange des deux produits fond au même point que chacun d'eux; il n'y a donc aucun doute, l'identité est absolue.

Pour la rendre encore plus certaine, nous avons préparé le dérivé cinnamylé, et l'aminostovaïne, en partant du diméthylàminodiméthyléthylcarbinol provenant de la diméthylaminoacétone dont la constitution est par conséquent établie avec certitude, et nous les avons comparés aux dérivés correspondants obtenus en partant de la base provenant de l'amylène. Encore ici les caractères de tous les produits obtenus sont identiques.

Aminostovaïne.



1° *p-Nitrodiméthylaminodiméthyléthylcarbinol.* — On mélange dans un matras des solutions à 30 0/0 de diméthylaminopentanol et de chlorure de nitrobenzoyle en employant des poids proportionnels aux poids moléculaires. La réaction est vive et au bout de très peu de temps il se sépare une masse cristalline qu'on essore et qu'on fait recristalliser dans l'alcool absolu.

Aiguilles légèrement colorées, très amères, peu solubles dans l'acétone, beaucoup moins solubles que la stovaïne dans l'eau et l'alcool. P. F. 184°.

2° *Chlorhydrate d'aminostovaïne.* — La réduction du dérivé nitré précédent par l'étain et HCl se fait dans des conditions identiques à celles qui ont déjà été décrites. On obtient une base qui reste assez longtemps visqueuse mais qui, une fois bien séchée et reprise par de l'éther de pétrole dans laquelle elle se dissout tout d'abord, ne tarde pas à se séparer à l'état cristallé sous la forme d'aiguilles fondant à 73°, très solubles dans l'alcool et le benzène.

Le chlorhydrate de cette base est difficile à obtenir cristallisé car il est très hygroscopique. Sa solution est neutre au tournesol;

traitée par l'iodure de potassium en excès, celle-ci se trouble et bientôt l'iodhydrate se précipite sous la forme d'une huile épaisse qui ne tarde pas à cristalliser. On essore les cristaux, on les lave avec une solution concentrée d'iodure de potassium ; puis, avec un peu d'eau et, après les avoir desséchés à basse température, on les fait recristalliser dans un mélange d'alcool à 95° et d'éther. Pour avoir l'iodhydrate tout à fait pur on le fait cristalliser dans l'eau. Il fond à 159° et possède un pouvoir anesthésique très intense. Sa solution est neutre au tournesol.

Les dérivés cinnamylés se caractérisent par la facilité avec laquelle ils cristallisent. Les chlorhydrates de ces dérivés cinnamylés fondent à 203°. Le mélange des chlorhydrates des deux origines fond au même point.

Nous avons été amenés à comparer l'amylène obtenue par catalyse à l'aide du granulé de terres d'infusoires avec l'amylène commercial, dont le type le plus connu est le Pental de Kahlbaum. Nous avons mis en œuvre aussi bien le Pental d'origine que l'amylène préparé par nous en traitant l'alcool amylique par le chlorure de zinc suivant la méthode habituelle.

En traitant chacun de ces deux derniers amylènes par l'acide hypochloreux, par l'acide hypoiodeux, puis les halohydrines par la diméthylamine, nous avons obtenu, dans les deux cas, un mélange très complexe de produits basiques qui fournit, quand on le traite par le chlorure de benzoyle, seulement 10 à 15 0/0 de stovaïne pure. Une partie du produit halogéné se retrouve après extraction de la base.

On peut admettre que 20 0/0 seulement de Pental sont à l'état de méthyléthyléthylène :

$$CH^3{=}C(CH^3){-}CH^2{-}CH^3 \qquad \text{(Notes 1 et 2)}$$

Action de l'acide hypochloreux sur le Pental. — Nous avons préparé une solution d'acide hypochloreux en délayant dans 2 litres d'eau, 400 gr. de chlorure de chaux. Après 24 h. d'agitation, on ajoute 300 gr. d'une solution concentrée de carbonate de

(1) Voir Detoeuf (*Loc. cit.*).

(2) La différence que l'on observe dans la composition des carbures des deux provenances (catalyse par $ZnCl^2$ et catalyse par granulé à haute température) vient sans doute de ce que l'éthylméthyléthylène — produit normal de la déshydratation de l'alcool actif (2 méthylbutanol) — n'est pas transposé au cours de la catalyse par voie sèche; c'est cependant le contraire qui devrait avoir lieu.

Nous reprendrons cette étude avec des alcools synthétiques.

potasse. On agite. On abandonne pendant 1 jour et on essore. On verse dans la solution 300 gr. d'acide borique pulvérisé. On laisse déposer à l'obscurité et on décante.

Cette solution contient 1,8 0/0 de chlore actif.

On y mélange peu à peu 60 gr. d'amylène. Le chlore disparaît très vite. On laisse en contact pendant quelques heures en agitant fréquemment. On sature de sel marin et on agite avec de l'éther.

On obtient une chlorhydrine qui bout en majeure partie entre 60-62°/40 mm. (20 gr.) et à environ 140° à la pression ordinaire.

On obtient en outre quelques portions bouillant plus bas (45-58°/31 mm.) ou plus haut. La portion principale, traitée par la diméthylamine, fournit un mélange de bases bouillant entre 50-100°/33 mm. que nous avons séparé en 4 portions :

1° Bout entre.....	60-67°	(2 gr.)
2° — —	67-73°	(5 gr.)
3° — —	73-85°	(7 gr.)
4° — —	85-100°	(5 gr.)

On retrouve environ 8 gr. d'un corps neutre qui contient encore du chlore. Chacune des bases a été traitée par le chlorure de benzoyle. La portion 4 donne un faible précipité et l'échauffement est à peine sensible. Avec les portions 2 et 3 on obtient un volumineux précipité qui pèse environ 10 gr. (théorie 20 gr.) et qui fournit seulement 4 à 5 gr. de stovaïne pure.

On a les mêmes résultats en traitant 20 gr. d'amylène par l'acide hypoiodeux (HgO + I) en présence d'éther de pétrole et d'eau.

Nous avons fait réagir également la diméthylamine sur l'oxyde d'éthylène provenant du Pental de Kahlbaum. En général ces oxydes d'éthylène fournissent des rendements théoriques en alcamines. Dans le cas du Pental, 15 gr. d'oxyde d'éthylène ont fourni 11 gr. de base dont la plus grande partie bout entre 85-88°/35 mm. Or cette dernière portion ne fournit pas de benzoylé avec le chlorure de benzoyle; ce n'est donc pas un aminoalcool, tout au moins ce n'est pas l'aminoalcool donnant la stovaïne. Par contre, les premières portions bouillant entre 50-80° fournissent bien la stovaïne. Nous nous proposons de revenir sur cette anomalie et d'étudier d'une manière plus approfondie la constitution de ces bases de l'amylène (1).

(1) Dans le cas d'un autre oxyde d'éthylène C^2H^3-OCH^2-$\underset{\underset{O}{\diagup\diagdown}}{CH}$-$CH^3$, on obtient aussi avec les amines des bases bouillant beaucoup plus haut que le point attendu et dont nous n'avons pas pu encore élucider la composition. Il est possible que l'on ait affaire à des corps très condensés.

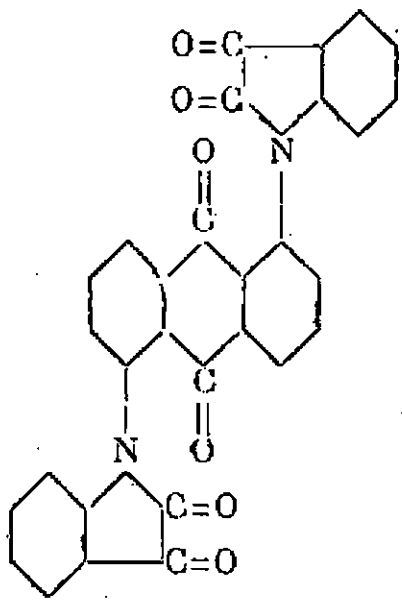
Si on tient compte des rendements obtenus, on peut admettre que dans le Pental de Kahlbaum, tout au plus 20 0/0 de carbure sont constitués par du méthyléthyléthylène. A moins de supposer que l'alcool dont nous nous sommes servis était composé en majeure partie d'éthylméthyléthanol — ce qui est peu vraisemblable car c'était de l'alcool amylique du commerce — il semble bien qu'en suivant le mode opératoire que nous avons indiqué, on obtienne une plus forte proportion d'éthylméthyléthylène qu'avec les autres méthodes.

Laboratoires de chimie thérapeutique de l'Institut Pasteur (Paris) et de la Junta para amplication de Estudios (Madrid).

N° 36. — Sur une di-isatine naphtalénique; par MM. Jh. MARTINET et F. VACHER.

(9.1.1922.)

On connaît seulement et par les brevets (1) des corps du type :



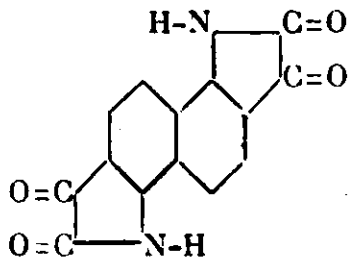
désigné sous le nom de 1.5-anthraquinone di-isatine.

Mais les corps qui renferment dans leur molécule les deux groupements chromophoriques des isatines reliés entre eux par des noyaux aromatiques n'étaient pas encore isolés. Or le groupe des isatines connues jusqu'ici est fort homogène quant à la coloration; elles sont toutes orangées ou rouges; il était donc par suite intéressant au point de vue des relations entre la couleur et la constitution chimique de voir l'aspect du nouveau composé de ce type.

(1) D. R. P. 236407-282490.

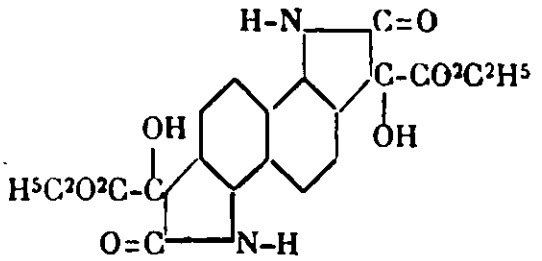
Dans ce but nous nous sommes adressés à une synthèse d'isatines assez générale, à savoir la saponification des éthers dioxindol-carboniques.

En fait la 1.5-naphtylène-diamine se condense avec le mésoxalate d'éthyle pour donner le 1.5-naphtobis-(dioxindol-β.β'-carbonate, d'éthyle) qui par saponification à l'aide de la potasse et à l'air puis acidulation donne l'isatine correspondante :



C'est une poudre violette qui se dissout en violet rouge dans l'acide acétique et qui par suite apporte une nouvelle confirmation aux règles qui relient la couleur et la constitution.

1.5-Naphtobis-(dioxindol-β.β'-carbonate d'éthyle).



On dissout 1/10 de molécule de mésoxalate d'éthyle dans environ 3 fois son poids d'acide acétique cristallisable ; on additionne la solution de 1/20 de molécule de 1.5-naphtylènediamine et on porte à l'ébullition pendant une demi-heure. On étend d'eau jusqu'à un litre environ. La solution brune laisse déposer une poudre cristalline fortement colorée. Le rendement est sensiblement quantitatif.

Après décoloration au noir animal et cristallisations successives dans l'alcool éthylique où il est peu soluble, on obtient de petits cristaux brillants légèrement rosés du composé cherché.

Pratiquement insoluble dans le benzène, l'éther, l'acide-acétique, le tétrachloréthane, l'acétone, cet éther dioxindol-carbonique donne une coloration violette intense avec l'acide sulfurique. Ces

cristaux ne fondent pas, ils brunissent vers 220° et charbonnent complètement vers 300°.

Analyse. — Poids de substance, 0gr,2834; poids de gaz carbonique, 0gr,6001; poids d'eau, 0gr,1128. — Trouvé : C 0/0, 57,74; H 0/0, 4,42. — Calculé pour $C^{20}H^{16}O^{8}N^{2}$: C 0/0, 57,96; H 0/0, 4,34.

Dérivé diacétylé. — Cet éther dioxindol-carbonique est susceptible de fixer jusqu'à 4 groupes acétyles.

En fait l'anhydride acétique n'agit pas facilement sur ce composé, mais par ébullition du produit avec 10 fois son poids d'anhydride acétique en présence d'acétate de soude cristallisé on obtient un dérivé diacétylé.

L'éther dioxindol-carbonique se dissout peu à peu en jaune clair, puis en brun foncé avec des reflets violets et après 10 minutes d'ébullition on a une solution parfaitement limpide. Par addition dans la solution encore chaude d'une quantité d'eau froide assez grande et en agitant énergiquement, on obtient un précipité jaune. Après décoloration au noir animal et deux cristallisations on arrive à de petits cristaux blancs très brillants qui ne fondent pas au-dessous de 300°.

Dosage d'azote. — Calculé pour $C^{24}H^{20}O^{10}N^{2}$: N 0/0, 5,62.

I. Poids de substance, 0gr,5744. Volume d'N, 28cc,6. Temp., 17°,5. P., 747mm.; soit 0/0, 5,72, — II. Poids de substance, 0gr,6048. Volume d'N, 29cc,7. Temp., 17°. P., 748 mm.; soit 0/0, 5,63. — III. Poids de substance, 0gr,4825. Volume d'N, 23 cc. Temp., 14°. P., 745mm,5; soit 0/0, 5,63.

Dérivé tétracétylé. — Le processus d'obtention est le même que pour le dérivé diacétylé mais l'acétate de soude cristallisé est remplacé par de l'acétate de soude fondu. On obtient par le même traitement de beaux cristaux blancs brillants également infusibles, au-dessous de 300°.

Dosage d'azote. — Calculé pour $C^{28}H^{24}O^{12}N^{2}$: N 0/0, 4,80.

Poids de substance, 0gr,5322. Volume d'N, 23 cc. Temp., 18°,5. P., 733mm,5; soit 0/0, 4,86.

Pour ces deux dérivés acétylés nous avons fait de préférence les dosages d'azote, les pourcentages théoriques en carbone étant très voisins : 57,83 et 57,73.

1.5-Naphtobis-dioxindol. — Pour la préparation de ce composé on utilise la propriété générale qu'ont les éthers dioxindol-carboniques de donner par saponification aux alcalis puis acidulation à l'abri de l'air le dioxindol correspondant;

On opère dans une atmosphère d'hydrogène. Dans un ballon

chauffé au bain-marie on met en suspension 2 gr. de 1.5-naphtobis (dioxindol-β.β'-carbonate d'éthyle) dans 20 gr. d'eau bouillie. Quand l'appareil est complètement purgé d'air on introduit par un tube à brome une solution de 2 gr. de soude dans 100 cc. d'eau bouillie, ce qui correspond à un excès d'alcali. Le produit passe en solution au bout d'une demi-heure de chauffe. On ajoute alors 5 gr. d'acide chlorhydrique ordinaire et on obtient immédiatement un précipité pulvérulent brun rougeâtre, qui peut être décoloré, bien que difficilement, par ébullition d'une solution alcoolique de ce dioxindol en présence de noir animal.

Insoluble dans l'eau très peu soluble dans l'alcool et les solvants usuels, il ne fond pas au-dessous de 300°.

Dosage d'azote. — Calculé pour $C^{14}H^{10}O^4N^2$: N 0/0, 10,37.
Poids de substance, 0gr,3332. Volume d'N, 30cc,6. Temp., 15°. P., 734 mm.; soit 0/0, 10,41.

1.5-Naphtodi-isatine. — On chauffe au bain-marie et en agitant constamment à l'air 5 gr. d'éther dioxindol-carbonique et 5 gr. de soude dans 40 gr. d'eau. On obtient une solution très fortement colorée en vert puis en violet intense et qui par vive agitation vire peu à peu au jaune. On ajoute 1 litre d'eau environ et on a une belle solution jaune d'or limpide. On neutralise par de l'acide chlorhydrique, on agite, on chauffe légèrement. L'isatine précipite sous forme d'une poudre violette. Le rendement est quantitatif.

Pour purifier cette isatine qui est insoluble dans l'eau et l'alcool on la reprend par la sonde et on la reprécipite ensuite par l'acide chlorhydrique. C'est une poudre violette se dissolvant en violet rouge dans l'acide acétique, en violet dans l'acide sulfurique et en violet rouge dans la pyridine. Une goutte d'une solution benzénique de thiophène ou de carbazol à 1 0/0 dans la solution sulfurique de cette isatine donne une coloration bleu intense.

Les sels de potassium ou de sodium de l'acide isatique correspondant sont solubles dans l'eau en jaune.

Dosage d'azote. — Calculé pour $C^{14}H^8O^4N^2$: N 0/0, 10,52.
Poids de substance, 0gr,3303. Volume d'N, 29cc,4. Temp., 11°. P., 751 mm.; soit 0/0, 10,51.

Phénylhydrazones. — En solution acétique bien qu'en présence d'un excès de phénylhydrazine nous n'avons pu obtenir que la monophénylhydrazone. En solution pyridinique le produit isolé doit être un mélange de mono et de diphénylhydrazone comme l'attestent les résultats obtenus à l'analyse. Mais par chauffage à

l'ébullition de l'isatine dans la phénylhydrazine nous avons pu isoler la diphénylhydrazone.

Monophénylhydrazone. — On chauffe à l'ébullition dans 80 gr. d'acide acétique 2gr,66 d'isatine, soit 1/100 de molécule et plus de 2 gr. de phénylhydrazine. On obtient une solution rouge d'où précipite par refroidissement une poudre rouge carmin que l'on purifie par lavage à l'acide chlorhydrique étendu et à l'alcool. Elle est insoluble dans l'eau et l'alcool, très peu soluble en rouge à pointe de jaune dans l'acide acétique. Elle ne fond pas au-dessous de 360° et brunit légèrement vers 330°.

Diphénylhydrazone. — On chauffe à l'ébullition pendant 3 heures 1 gr. d'isatine et 20 gr. de phénylhydrazine. On obtient une solution rouge intense, qu'on additionne de 60 gr. d'alcool environ. Il précipite une poudre cristalline rouge à pointe de jaune, insoluble dans les solvants usuels et qui lavée à l'acide chlorhydrique, étendu, à l'alcool, à l'éther est pure pour l'analyse. Elle ne fond pas au-dessous de 360° et ne semble pas s'altérer sensiblement avant 350°.

La mono et la diphénylhydrazone communiquent à l'acide sulfurique à 66° B. une coloration brunâtre peu caractéristique. La diphénylhydrazone est complètement insoluble dans une solution de potasse aqueuse à 10 0/0 à l'ébullition tandis que la monophénylhydrazone est soluble quoique difficilement dans les mêmes conditions. La monophénylhydrazone précipite de sa solution alcaline par addition d'acide chlorhydrique. On doit attribuer cette propriété de la monophénylhydrazone à ce qu'elle contient un groupe isatine intact; ceci pourrait être utilisé pour séparer la mono et la diphénylhydrazone de leur mélange, obtenu en milieu pyridinique, mais il est plus commode de les préparer par le procédé indiqué.

Dosage d'azote de la monophénylhydrazone. — Calculé pour $C^{20}H^{12}O^3N^4$: N 0/0, 15,73.

I. Poids de substance, 0gr,2358. Volume d'N, 33cc,6. Temp., 18°. P., 741 mm.; soit 0/0, 16,10. — II. Poids de substance, 0gr,2288. Volume d'N, 32 cc. Temp., 13°,5. P., 741 mm.; soit 0/0, 16,12.

Dosage d'azote de la diphénylhydrazone. — Calculé pour $C^{20}H^{18}O^2N^6$: N 0/0, 18,83.

Poids de substance, 0gr,1971. Volume d'N, 32cc,7. Temp., 15°. P., 740mm,2; soit 0/0, 18,98.

Dosage d'azote du produit obtenu en milieu pyridinique. — I. Poids de substance, 0gr,2000. Volume d'N, 31 cc. Temp., 15°. P., 740 mm.; soit 0/0, 17,82. — II. Poids de substance, 0gr,2230. Volume d'N, 32cc,4. Temp., 16°. P., 742 mm.; soit 0/0, 17,89.

Nous devons enfin signaler que par condensation en milieu alcalin et à l'abri de l'air d'un mélange équimoléculaire de 1.5-naphtodi-isatine et de 1.5-naphtobis-dioxindol nous avons pu reproduire l'apparence de coloration observée dans la préparation de l'isatine et isoler un produit vert peu soluble, contenant du sodium et qui sera peut-être de quelque utilité pour éclaircir la nature des phénomènes colorés que l'on observe toujours lors de l'oxydation à l'air des dioxindols en milieu alcalin.

(Ecole de chimie appliquée de Besançon).

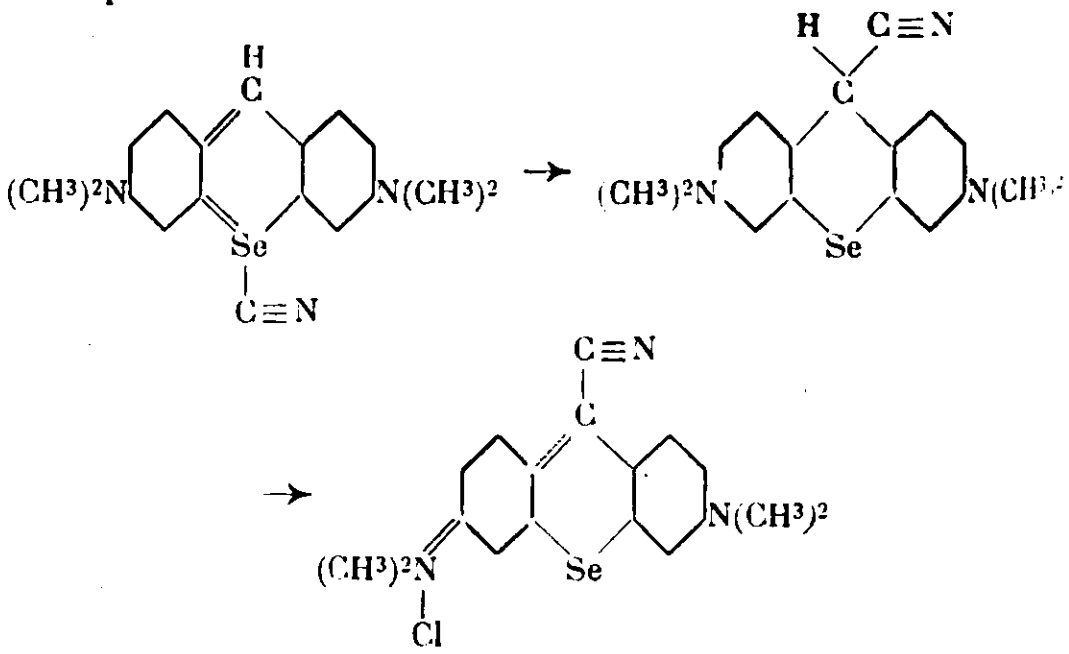
N° 37. — Sur la 3.6-tétraméthyl-diamino-cyanosélénopyronine, par MM. M. BATTEGAY et G. HUGEL.

(24.3.1922.)

Nous avons décrit précédemment la 3.6-tétraméthyl-diamino-sélénopyronine (*Bull.* (4), t. **27**, p. 557 ; 1920). Dans la communication présente, nous donnons des preuves de sa constitution.

Par analogie avec la pyronine et la thiopyronine, qui donnent comme produit d'oxydation la xanthone et la thioxanthone, il doit dériver de la sélénopyronine une sélénoxanthone.

En oxydant la sélénopyronine dans les mêmes conditions avec du permanganate alcalin (Biehringer, *J. pr. Ch.*, t. **54**, p. 235 et t. **65**, p. 506), elle donne une masse jaune amorphe, qui ne se laisse pas cristalliser.



La sélénoxanthone est cependant accessible par un détour, en passant par la cyanosélénopyronine. (Dans une note préliminaire, nous avons pris date de la synthèse des sélénoxanthone et cyano-

sélénopyroniue ; procès-verbal de la séance du 7 décembre 1921 du Comité de chimie de la Soc. Ind. de Mulhouse.)

Quand on traite la sélénopyronine avec du cyanure de potassium, il se forme tout d'abord le sel normal, le cyanure. Celui-ci subit une transposition intramoléculaire et donne naissance au méso-cyanosélénoxanthène. Ce composé peut être très facilement oxydé, par du chlorure ferrique par exemple, et donne un colorant bleu intense : la cyanosélénopyronine. (Voir les schémas ci-dessus).

La sélénopyronine se comporte à ce point de vue exactement comme la pyronine (Ehrlich et Benda, *D. ch. G.*, t. **46** (1913), p. 1981).

Préparation de la cyanosélénopyronine. — 6 gr. de sélénopyronine sont dissous dans 80 cc. d'eau chaude.

A cette solution, refroidie à température ordinaire, on ajoute une dissolution de 6 gr. de cyanure de potassium dans 60 cc. d'eau. Il se forme un précipité brun violet volumineux. On porte à 65° et maintient à cette température 10 minutes. Le précipité change de structure, se dépose, devient plus violet et finalement noirâtre, pulvérulent. On filtre à chaud, lave à l'eau et sèche. Rendement 4gr,5. Il représente la leucocyanosélénopyronine. Ces 4gr,5 sont dissous dans 90 cc. d'acide chlorhydrique normal à température ambiante et oxydés avec 21 cc. d'une solution à 50 0/0 de chlorure ferrique. Déjà maintenant il se forme une solution bleue et en portant à 80° le colorant est presque entièrement précipité. On filtre, lave à l'eau salée et sèche. Pour la purification, le chlorhydrate est transformé en nitrate. 3 gr. du chlorhydrate sont dissous dans 200 cc. d'eau. On précipite par quelques gouttes d'acide nitrique dilué. Le nitrate se dépose sous forme violette, très volumineuse, infiltrable. On porte à ébullition et ajoute lentement suffisamment d'eau pour dissoudre le tout.

En laissant refroidir, le nitrate précipite sous forme verte bien cristallisée.

Analyse. — Subst., 0gr,1298; N^2, 15cc,5; *t* 25°; for 744 mm., 13,0 0/0. — Théorie pour $C^{18}H^{18}N^3SeNO^3$: N^2 0/0, 13,4. — Subst., 0gr1506; Se, 0gr0281; Se 0/0, 18,7. — Théorie : Se 0/0, 19,0.

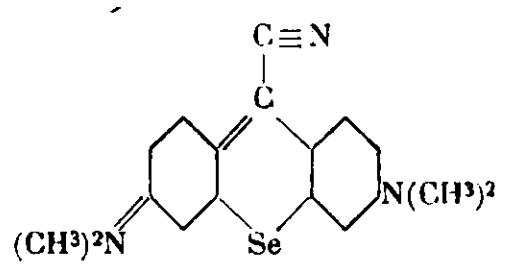
Les sels de la cyanosélénopyronine possèdent un grand pouvoir de cristallisation. Ils existent sous deux modifications, l'une amorphe, l'autre cristalline. Il y a trois séries de sels : un sel rouge dans l'oléum à 25 0/0, SO^3, qui par dilution donne un sel vert et finalement un monosel bleu. Très résistant aux acides le colorant est cependant bien sensible vis-à-vis de l'alcali. La soude

caustique diluée précipite une base bleu-verdâtre qui se décompose instantanément, vu qu'en acidulant la coloration bleue ne revient plus et qu'il se forme la sélénoxanthone. Si l'on emploie à la place de la soude caustique du cyanure de potassium très dilué à froid, on évite cette décomposition. Le précipité filtré rapidement, lavé avec un peu d'alcool à froid et du benzène, constitue un produit bleu foncé, qui est la base libre de la cyanosélénopyronine. Cette base se dissout dans l'alcool en bleu et une addition d'acide ne fait guère virer cette coloration. Le benzène, le toluène, l'anisol la dissolvent en rouge pâle, avec un dichroïsme vert et une intense fluorescence rouge. Cette fluorescence est surprenante quand on rappelle la constatation (voir notre première note) qu'en général l'introduction du sélénium à la place d'oxygène et de soufre supprime la fluorescence.

Les observations que nous venons d'étudier sur la cyanosélénopyronine s'appliquent également à la cyanpyronine. Nous en avons isolé la base correspondante, jusqu'à présent inconnue. Cette base fournit les mêmes solutions fluorescentes qui comme celle de la base du colorant sélénié se décolorent au bout de quelques heures. En ajoutant à ces solutions décolorées de l'acide dilué (HCl), nous constatons que cette décoloration n'est pas une décomposition de la base, puisque nous pouvons y régénérer le sel bleu du colorant. Nous y supposons une modification incolore de la base de la cyanosélénopyronine. Du reste, nous l'avons préparée par une autre voie encore, en alcalinisant avec précaution la solution alcoolique du sel de la cyanosélénopyronine par de la potasse alcoolique. Cette solution incolore reforme également par acidulation le colorant bleu.

La base de la cyanosélénopyronine se présente donc sans aucun doute sous deux formes différentes :

I. — Colorée répondant à la constitution d'une base ammonium. Il s'agit du produit précipité par du cyanure de potassium et qui se dissout en bleu dans l'alcool. Il doit avoir par conséquent la même constitution que les sels bleus :

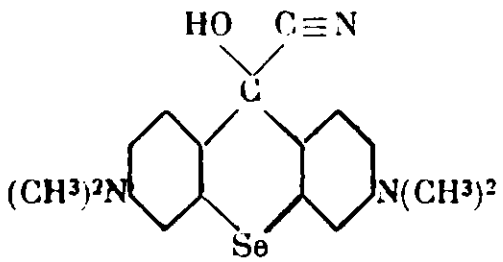


Il est possible que cette même base se dissolve avec une autre

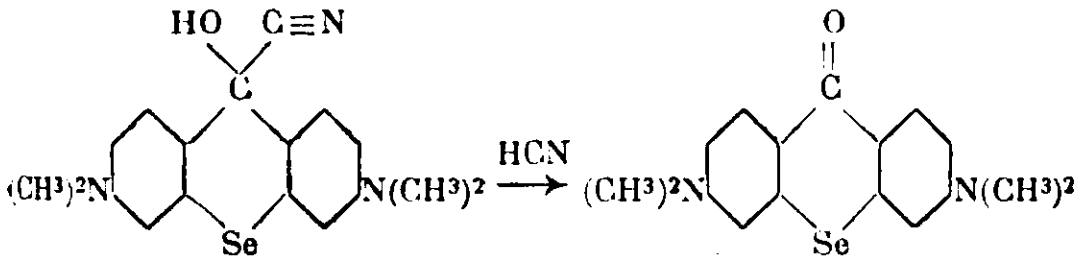
coloration dans le benzène, etc., mais réponde néanmoins à cette même constitution.

Nous essayerons d'établir cette identité, respectivement diversité.

II. Incolore dans tous les solvants. Elle est obtenue en solution alcoolique par excès d'alcali ou par transposition intramoléculaire de la base colorée dissoute dans le benzène, etc. La constitution correspond à la forme énolique :



C'est en essayant d'isoler cette base carbinolique qu'on obtient d'après le mécanisme suivant la sélénoxanthone :



Préparation de la sélénoxanthone. — 1gr,6 de cyanosélénopyronine sont dissous dans 160 cc. d'eau à 80° et additionnés de 32 cc. de soude caustique normale. La solution bleue est immédiatement décolorée et il se forme un précipité verdâtre, qui est la sélénoxanthone. On filtre, lave bien à l'eau et sèche, Rendt 80 0/0. Pour la purification on dissout 700 mgr. dans à peu près 50 cc. d'alcool à chaud, filtre et ajoute 100 cc. d'eau chaude. Déjà à chaud il commence à se former un précipité cristallin jaunâtre. On laisse refroidir, filtre et répète l'opération jusqu'à ce que les eaux-mères ne soient plus notablement colorées en vert; finalement on cristallise d'alcool en ajoutant peu de charbon animal pour enlever les dernières traces du colorant vert. Cristaux jaune-verdâtre. F. 261°.

Analyse. — Subst., 0gr,1556; Se, 0gr,0310; Se 0/0, 21,80. — Théorie pour $C^{17}H^{16}ON^2Se$: Se 0/0, 22,75. — Subst., 0gr,1878; N^2, 18cc,5; t 16°; p. 742 mm., 8,14 0/0. — Calculé : N^2 0/0, 8,09.

La sélénoxanthone forme des sels colorés en orangé avec les

acides concentrés qui sont facilement hydrolysés par l'eau. Elle se distingue de la xanthone et thioxanthone correspondantes par le manque complet de fluorescence dans tous les solvants.

(École supérieure de Chimie de Mulhouse.)

N° 38. — Sur quelques principes chimiques contenus dans l'ergot de diss et dans l'ergot d'avoine; par M. Georges TANRET.

(24.3.1922.)

De tous les ergots que l'on rencontre sur les graminées — ergots dus, on le sait, à l'infection de l'ovaire par le *Claviceps purpurea* — celui du seigle est à peu près le seul connu tant au point de vue chimique qu'au point de vue physiologique et thérapeutique. Quant aux autres, on ne sait que fort peu de choses sur leurs propriétés, et presque rien sur leur composition. La question mérite pourtant quelques recherches : outre son intérêt propre — un champignon pathogène est-il capable de se reproduire sur différents hôtes avec les mêmes caractères chimiques que ceux qui l'accompagnent sur son milieu habituel — une pareille étude parait d'autant plus opportune que le seigle ergoté est devenu, depuis la fermeture des frontières russes, d'une rareté telle et d'un prix si élevé qu'on a pu craindre un moment sa disparition de notre arsenal thérapeutique. Il serait donc désirable de voir si notre territoire national ne pourrait pas fournir un succédané de l'ergot de seigle, permettant au besoin à la France de s'affranchir de sa dépendance vis-à-vis des marchés étrangers, l'Espagne étant, à l'heure actuelle, presque seule à en fournir le monde entier.

Dans cet ordre d'idées, et me limitant à l'analyse chimique, j'ai entrepris l'examen de deux ergots que l'éminent botaniste d'Alger, M. le Professeur Trabut, m'a signalés comme se rencontrant, en plus ou moins grande abondance, sur le diss et sur l'avoine.

I. Le Diss (*Ampelodesmos tenax* Linck, *Arundo festucoïdes* Desfontaines) est une haute graminée sauvage qui croît en abondance sur les terrains argilo-calcaires de l'Afrique du Nord, principalement dans l'Est algérien. L'ergot de diss, dont la forme rappelle celle de l'ergot de seigle, mais plus allongée, plus fine et plus arquée, a déjà fait l'objet des mémoires surtout descriptifs de Bourlier et Coudray, de Lallemant (1863); les observations cliniques des deux premiers auteurs, jointes aux quelques expéri-

mentations physiologiques de Germaix (1882) (1) semblent montrer que les propriétés de cet ergot sont analogues à celles du seigle ergoté.

Mes analyses ont porté sur une dizaine de kilos d'ergot de diss, récolté en juin 1921, dans la province de Constantine.

L'ergot, finement moulu, est épuisé méthodiquement par cinq fois son poids d'alcool à 85° chaud. L'alcool, neutralisé par NaOH, est distillé : le résidu se compose de deux parties, un liquide aqueux rouge et un mélange de graisses et de résines.

Graisses et résines. — On les reprend par l'éther qui dissout les graisses : la résine, rougeâtre et pulvérulente, reste insoluble (50 gr. environ de graisses par kilo de diss et 10 gr. de résine). L'extraction de l'ergotinine en est particulièrement délicate et l'on échoue si on lui applique les méthodes courantes d'isolement. Je n'y suis arrivé que de la façon suivante.

La solution éthérée des graisses est privée de son éther par distillation, puis les graisses sont redissoutes dans quelques parties d'alcool à 90° bouillant. On les traite alors, par fractions de 100 grammes et à ébullition, par la quantité de soude juste nécessaire à leur saponification, le contact de l'alcali et de la solution alcoolique ne devant pas durer plus de 40 à 50 secondes; on verse aussitôt le tout dans un très grand volume d'éther (6 litres). Par addition d'eau et agitation, au besoin en ajoutant encore un peu de soude diluée, les savons se séparent de l'éther : on les décante, lave l'éther à l'eau, puis agite l'éther avec une solution d'acide citrique à 200 0/0. Les solutions citriques sont alors alcalinisées par NH^3. Après évaporation de l'éther qu'elles renferment, on recueille une pellicule formée d'*ergotinine* brute qui était primitivement dissoute dans les graisses et que la saponification de celles-ci a ainsi permis d'isoler. La résine est traitée de même. L'alcaloïde brut a été caractérisé par son haut pouvoir rotatoire : $[\alpha]_D = +259°$ en solution chloroformique, par la coloration bleue intense qu'il donne au contact de NO^3H nitreux additionné de quelques gouttes d'éther. Les rendements sont faibles et ne dépassent pas $0^{gr},10$ au kilo, ce qui n'a pas permis la séparation de l'ergotinine cristallisée et de l'ergotinine amorphe (*hydroergotinine* de Kraft, *ergotoxine* de Barger et Dale). Peut-être faut-il attribuer la médiocrité de ces rendements à la destruc-

(1) Bourlier et Coudray, *Bull. de la Soc. médic. d'Alger*, 1863; Lallemant, *Gazette médic. d'Algérie*, 1863 et *J. Pharm. et Chimie*, 1865; Germaix, *Thèse méd. Paris*, 1882.

tion partielle de l'alcaloïde au cours des traitements un peu violents qu'a nécessités le traitement indiqué.

Les éthers provenant des traitements précédents abandonnent, après distillation, une belle cristallisation d'*ergostérine*, en proportion relativement élevée : $1^{gr},20$ par kilo de diss (l'ergot de seigle n'en donne que $0^{gr},20$ à $0^{gr},30$ au kilo). Cette ergostérine brute, à $[\alpha]_D = -114°$ (dans le chloroforme), est, on le sait, un mélange d'*ergostérine* pure à $[\alpha]_D = -126°$ et de *fongistérine* à $[\alpha]_D = -22°$: les rapports relatifs de ces deux constituants sont, dans le diss, les mêmes que dans le seigle.

Liquide aqueux. — Celui-ci, de couleur sang (75 gr. matière sèche par kilo de diss), est additionnée d'acide sulfurique à 40 0/0 qui y précipite une matière colorante rouge analogue à la *sclérérythrine* de Draggendorff, caractéristique du seigle ergoté.

Après élimination de SO^4H^2 par $Ba(OH)^2$, on défèque à fond par le sous-acétate de plomb. L'excès de plomb ayant été précipité par SO^4H^2, puis l'acide acétique éliminé par agitation avec un grand volume d'éther, on a une liqueur jaune madère, sucrée (65 gr. extrait sec par kilo de diss) qu'on concentre en sirop clair et qu'on traite par l'alcool à 90° bouillant. Les sirops qui se déposent d'abord sont repris une nouvelle fois par l'alcool. Celui-ci, par refroidissement, donne une cristallisation d'un mélange sucré, faiblement dextrogyre : repris par l'alcool à 90° bouillant, ce dernier se montre constitué en majeure partie par de la *mannite*, qui a été identifiée par son point de fusion (167-168°), par son absence de pouvoir rotatoire, par la formation si caractéristique du complexe organo-molybdique, à $[\alpha]_D = +52°,5$ (1). L'alcool, séparé de la mannite, laisse déposer lentement des cristaux assez volumineux, dont la solution ne réduit la liqueur de Fehling qu'après l'action des acides, à $[\alpha]_D = +178°,5$: il s'agit donc de *tréhalose*. On a ainsi recueilli par kilo de diss (traité trois mois après sa récolte) $8^{gr},80$ de mannite et $0^{gr},70$ de tréhalose. On a de plus dosé $2^{gr},80$ de sucre réducteur (*glucose*).

On a enfin cherché la présence d'*ergothionéine* dans les liqueurs alcooliques privées de leurs sucres. A cet effet, l'alcool ayant été chassé par distillation, le résidu aqueux, acidulé par l'acide acétique, a été additionné d'une solution tiède de $HgCl^2$ à 10 0/0 jusqu'à cessation de précipité : le chloromercurate, lavé à fond, a été décomposé par H^2S : on a ainsi obtenu, après séparation de HgS, une liqueur acide qui, distillée dans le vide, a perdu la plus

(1) G. Tanret, *Bull. Soc. Chim.*, 1921 (4), t. 29, p. 677.

grande partie de son HCl libre et qui, ramenée en sirop, a abandonné des cristaux, encore impurs, du chlorhydrate de la base cherchée. On les a essorés dans des doubles de papier brouillard et après deux nouvelles cristallisations on a eu le chlorhydrate d'ergothionéine sensiblement pur, à $[\alpha]_D = +88°$, donnant à l'analyse S = 10,84; calculé 10,61 [0gr,941, après oxydation à l'eau régale, ont donné 0gr,742 SO^4Ba]. Rendement : 0gr,40 au kilo (l'ergot de seigle en contient 1 gr. environ). Dans une semblable recherche portant sur de petites quantités d'ergothionéine, il est prudent d'employer le moins possible de charbon pour décolorer les liqueurs, car celui-ci fixe une partie de la base, d'où diminution des rendements.

II. L'Avoine est, en Algérie, assez souvent parasitée par le *Claviceps purpurea*. L'ergot d'avoine, petit et trapu, a une distribution assez capricieuse et se rencontre surtout dans la province d'Oran. Ses proportions sont très variables selon les années, les années pluvieuses étant celles où il est le plus abondant : les avoines ergotées peuvent alors, exceptionnellement, contenir assez d'ergot pour que les éleveurs leur attribuent certains accidents observés chez les Equidés, en particulier des avortements chez les juments : la proportion qu'elles en renferment est au contraire ordinairement assez faible (150 gr. environ au quintal) pour ne pas nécessiter de triage et ne pas attirer l'attention des propriétaires et des vétérinaires (1).

Mes essais ont porté sur 6k,500 d'ergot, que je dois aux recherches tenaces et dévouées de M. le vétérinaire-major Laborderie : je suis heureux de pouvoir le remercier ici de son amicale collaboration.

L'analyse n'offre pas de difficultés particulières, et voici les résultats obtenus :

1 kilo d'ergot a fourni 60 gr. de graisses et 18 gr. de résine. Leur traitement, selon les méthodes classiques, a donné 1gr,80 d'ergotinine brute : celle-ci, reprise par l'alcool, a permis d'isoler 0gr,80 d'*ergotinine* cristallisée, blanche et pure, à $[\alpha]_D = +369°$. Comme le rendement moyen des seigles ergotés espagnols est de 0gr,40 à 0gr,60 d'alcaloïde cristallisé au kilo, on voit la haute teneur de l'ergot d'avoine en ergotinine. La quantité d'*ergostérine* isolée, à $[\alpha]_D = -114°$, a, d'autre part, été de 0gr,75.

L'alcool, séparé des graisses et des résines, a laissé, après distillation, un liquide dont la couleur rouge était due à la *scléré-*

(1) On trouvera plus de détails sur la question du diss et de l'avoine dans un prochain article du *Bulletin des Sciences Pharmacologiques*.

rythrine et contenant 96 gr. extrait sec par kilo. Cette liqueur, après défécation plombique (et ne contenant plus que 88 gr.), a été reprise par l'alcool à 90° qui a laissé déposer une abondante cristallisation (32 gr.) d'un mélange sucré à $[\alpha]_D + 126°$. Un tel mélange ne se laisse que difficilement et imparfaitement séparer en ses constituants par l'action des divers solvants, à froid et à chaud. On l'a donc soumis à des précipitations fractionnées par la baryte et l'alcool : quand les fractions de tête ont atteint + 165°, on les a reprises par l'alcool à 85° bouillant : en recueillant les cristaux déposés de l'alcool encore tiède, et après deux traitements semblables, on a eu du *tréhalose* tout à fait pur. Quant aux portions de queue, ayant + 70°, on les a additionnées d'une quantité de molybdate d'ammoniaque égale au double de la proportion de mannite qu'elles étaient supposées contenir : en même temps qu'on mesurait un brusque accroissement du pouvoir rotatoire, on ne tardait pas à voir se déposer le complexe organo-molybdique que j'ai décrit antérieurement (1) et qui, décomposé ensuite par la baryte, donnait de la *mannite* pure. On voit donc que le mélange sucré primitif était formé de 70 0/0 de tréhalose et de 30 0/0 de mannite (ergot vieux de huit mois). On a dosé en outre 14gr,2 de sucre réducteur (*glucose*) par kilo d'ergot.

Quant à l'*ergothionéine*, la quantité isolée a été de 0gr,50.

III. On voit par ces recherches que l'on retrouve dans l'ergot de diss et dans l'ergot d'avoine les mêmes principes que dans l'ergot de seigle. Mais la proportion en est fort variable quand on passe de l'un à l'autre. En particulier celui de diss est pauvre en ergotinine cristallisée, alors que celui d'avoine est plus riche que la moyenne des seigles ergotés ordinaires. Si donc l'ergot de diss ne parait, au point de vue des principes étudiés, pouvoir constituer un succédané de l'ergot de seigle que dans les années de disette et les périodes de crise, il n'en est pas de même de l'ergot d'avoine qui semble pouvoir être substitué au seigle ergoté dans tous ses emplois. A ce titre, la récolte de ces ergots pourrait constituer pour nos provinces algériennes une source de revenus, et même de richesses, qu'il leur serait facile d'exploiter.

(1) G. Tanret, *loco citato*. La caractérisation de la mannite par l'isolement direct de son complexe molybdique a réussi d'emblée sur une cristallisation à $[\alpha]_D + 143°$, formée de 8 parties de tréhalose et de 2 de mannite.

NOTICE

SUR LA VIE ET LES TRAVAUX

DE

J.-J.-THÉOPHILE SCHLOESING

Par M. L. LINDET

Quand on pénètre dans la vie scientifique de Schloesing et que l'on se propose de résumer son immense labeur, on reconnaît en lui une double personnalité. L'industriel qui a réalisé une méthode nouvelle susceptible de bouleverser la fabrication de la soude, telle qu'elle avait été créée par Nicolas Leblanc, pourrait être tout autre que ce philosophe de la Nature qui a demandé aux appareils de laboratoire les plus délicats de lui faire connaître les lois des échanges physico-chimiques sans lesquelles le monde cesserait d'être, *Rerum cognoscere causas.* Mais à regarder la hardiesse de l'entreprise, la netteté de la conception, la rigueur du contrôle qui ont accompagné les deux ordres de recherches, on constate que c'est là l'œuvre d'un même homme, et cet homme est le grand savant dont un de ses plus affectueux admirateurs a été chargé d'écrire la biographie.

Nous pourrions donc nous contenter, à cause du petit nombre de pages qui nous sont imparties, de ne traiter que ces deux aspects de la carrière de Schloesing; mais nous ne saurions passer sous silence les travaux d'approche dont les résultats publiés ne représentent que l'aboutissement; ils sont souvent les plus ingrats parce qu'ils sont pressentis à tâtons et en général méconnus de nos publications scientifiques. Il n'en a pas été, cependant, ainsi de ceux que Schloesing exécuta en préparation de ses grandes expériences; ils répondaient à des besoins généraux, et on a vu prendre rang de cité dans nos laboratoires les

procédés les plus élégants et les plus précis pour le dosage de l'ammoniaque (1851-1874), de l'acide nitrique par le protochlorure de fer (1853), de la potasse par le perchlorate (1871). On a vu construire pour nos besoins journaliers des absorbeurs, des trompes, des régulateurs, des ballons, etc., que Schloesing avait imaginés et dont il avait soufflé les premiers modèles, aidé par son fidèle et habile Gagnebien. Car, avant d'aborder une expérience, il concevait l'appareil le plus propre à son exécution, critiquant et contrôlant son propre projet; une fois l'appareil construit et mis en route, il attendait avec calme l'affirmation ou la négation des faits à propos desquels il l'avait interrogé.

I

Le procédé Nicolas Leblanc a vécu; il est aujourd'hui remplacé dans le monde entier par le procédé de fabrication de la soude à l'ammoniaque que l'éminent industriel belge, Ernest Solvay, appliqua en grand, pour la première fois, en 1860, à Saint-Josse-ten-Noode, puis à Couillet en 1865. Mais chacun sait, aujourd'hui, que quelques années auparavant, Schloesing avait étudié la réaction de l'acide carbonique et de l'ammoniaque sur le sel marin, et, s'associant avec un jeune ingénieur du même corps que lui, Rolland, il avait créé, en 1855, à Puteaux, une usine d'essai qui avait déjà produit plus de 300.000 k. de carbonate de sodium très pur, quand les exigences du fisc et le peu de confiance des actionnaires l'obligèrent à fermer ses portes au début de 1858.

Schloesing et Rolland ne conservèrent de cette décision aucune amertume; dans le mémoire qu'ils publièrent aux *Annales de Chimie et de Physique* en 1868, ils reconnaissent que l'usine n'avait été fondée qu'en vue d'une expérimentation, qu'elle était dans de mauvaise conditions de lieu (loin de la mine de sel) et d'installation pour produire à des prix rémunérateurs : « Nous pensâmes qu'ayant atteint son but, elle n'avait plus de raison de fonctionner. » Elle avait permis d'affirmer que l'on pouvait fabriquer de la soude par l'action de l'ammoniaque et de l'acide carbonique sur le sel marin. Ce fut donc une expérience sans lendemain immédiat; mais les inventeurs conservèrent la foi en leur invention : « Nous sommes encouragés dans notre dessein (de publier nos expériences) par notre conviction, partagée par quelques savants éminents qui connaissent nos travaux, que, tôt ou tard, le procédé à l'ammoniaque prendra place dans l'industrie soudière

et trouvera un débouché assuré de ses produits parmi les consommateurs qui demandent des sels de soude purs. »

Dans ce même mémoire, Schloesing et Rolland décrivent avec détails les cinq opérations qui constituent la fabrication de la soude à l'ammoniaque et les appareils que ces opérations exigent; chacune de ces opérations est analysée au point de vue des proportions de matières à faire réagir, de leur distribution, de leur surveillance et de leur contrôle; les prix de revient sont calculés. C'est un admirable exposé de science industrielle, mais on se demande si l'on n'a pas sous les yeux le testament technique des deux inventeurs.

Plus tard, vers 1879, et malgré le développement que les usines Solvay avaient pris à cette époque, sollicité par Sir Hugh Bell, le grand métallurgiste anglais, il revint à sa découverte géniale avec la satisfaction que l'on éprouve à retrouver un objet qui est bien à soi et qu'on avait négligé depuis ses jeunes années, et il dota l'usine de Middlesborough d'un procédé qui permettait la transformation du bicarbonate d'ammonium en bicarbonate de sodium par simple contact avec une solution de chlorure de sodium, procédé qui fonctionna pendant quinze années consécutives.

La carrière scientifique de Schloesing donne encore d'autres preuves de ses tendances industrielles, et il suffit de citer les recherches sur la combustion des gaz en vases clos, en collaboration avec Paul de Mondésir (1865), sur la condensation des vapeurs (1882), la dissociation du chlorure de magnésium et la préparation de l'oxychlorure et de l'acide chlorhydrique (1862-1863), l'utilisation des phosphates pauvres, la récolte de la magnésie et de la potasse des marais salants (1908-1911), etc.

II

Alors que la découverte de la production de soude par l'ammoniaque n'illustra le nom de Schloesing que le jour où les entreprises de Solvay en firent constater l'importance, l'influence que ses recherches de chimie agricole exercèrent pénétra dans la science au lendemain même de leur publication.

1. — Le point de départ de ses études sur la constitution de la terre végétale (publiées de 1870 à 1874) a été la double constatation que les argiles, convenablement débarrassées de leurs éléments calcaires par les acides faibles et de leurs éléments sableux par décantation, restent indéfiniment en suspension

quand elles ont été délayées dans l'eau distillée, alcalinisée de préférence par quelques gouttes d'ammoniaque, mais qu'elles se déposent au contraire, quand on les additionne de quantités infiniment petites d'acide, de sels alcalins, alcalino-terreux et spécialement de sels de chaux ou de magnésie; c'est l'argile colloïdale.

Schloesing devina immédiatement les conséquences que cette découverte comporte : l'argile cesse d'être une matière inerte, elle va donner à la terre une personnalité qui la rapprochera de la matière vivante.

Elle est le ciment qui agglutine les éléments calcaires et siliceux; le sol ameubli reste compact, tant que les sels terreux sont en quantités suffisantes pour maintenir ce ciment à l'état coagulé; dans de semblables terres, les pluies n'entraînent pas d'eaux limoneuses et les drains coulent clair. Il n'en est pas de même des terres insuffisamment riches en sels de chaux ou de magnésie; survienne un orage, le ciment se désagrège; les ruisseaux et les drains charrient de l'argile. Les eaux de la fonte des neiges entraînent des éléments argileux qui rencontrent d'ordinaire, sur leur route, une quantité insuffisante de sels terreux pour se coaguler; les eaux de la Garonne et de la Loire s'écoulent souvent limoneuses. Les ingénieurs, à la recherche de sources à capter, doivent se préoccuper de la nature des terrains que leurs eaux traversent.

L'acide humique et les humates, ce que l'on nomme « la matière noire », peut, comme l'argile, jouer le rôle de ciment vis-à-vis des éléments pulvérulents de la terre; un dicton ne remarque-t-il pas que « le terreau donne du corps aux terres légères »?

Mais il semble que ces deux ciments ne peuvent coexister dans une même terre sans se nuire; l'un défait ce que l'autre a fait; la cohésion d'une argile très grasse est affaiblie par l'addition d'humus; on dit souvent que le terreau ameublit les terres trop fortes.

Ces observations permettent d'appliquer l'analyse à la recherche de la valeur agricole d'une terre, dans des conditions qu'il est inutile de rappeler, tant elles sont classiques. Une terre est passablement tenace quand elle renferme 10 à 15 0/0 d'argile; elle cesse d'être labourable quand le taux d'argile atteint 30 0/0.

2. — A la suite de recherches qu'il fit sur les liquides souterrains qui circulent entre les éléments solides de la terre et qui transportent les sels nourriciers des plantes, Schloesing sut établir les lois qui régissent l'équilibre entre l'acide carbonique de l'atmosphère et des eaux, le carbonate et le bicarbonate de cal-

cium, appliquant ainsi, pour la première fois, dans le domaine de la chimie agricole, la notion de dissociation établie par Sainte-Claire Deville, Debray et Troost. En 1880, il revint sur la question et montra comment le taux d'acide carbonique pouvait se trouver, dans l'air, en quantité constante. L'eau de mer renferme, par litre, près de 0gr,100 d'acide carbonique, engagé, pour la plus grande partie, dans les bicarbonates. Si quelque cause perturbatrice provoque l'abaissement du taux moyen de l'acide carbonique dans l'atmosphère, les bicarbonates marins viennent rétablir l'équilibre. L'approvisionnement de l'eau de mer en acide carbonique est, d'après les calculs de Schloesing, dix fois supérieur à ce que l'atmosphère en contient. La mer joue donc le rôle d'un réservoir presque indéfini et concourt à maintenir, dans l'air que nous respirons, la constance du taux d'acide carbonique.

Voilà le premier exemple d'une notion générale que Schloesing a établie dans d'autres domaines également; le monde est assujetti à des lois d'équilibre; il éprouve de nombreuses perturbations dont les causes sont souvent mal définies; mais il a ses régulateurs qui rétablissent l'harmonie physique sur ses bases normales.

3. — Schloesing mit, dans la conception du rôle que remplit l'azote, continuellement en circulation équilibrée dans le monde, le même esprit que celui qui l'avait guidé pour établir la continuité des échanges d'acide carbonique entre le sol, l'air et les eaux.

Le 18 janvier 1875, il publia à l'Institut une note qui est tout un programme d'études; celle-ci n'a eu, comme il le dit lui-même, d'autre but que de « résumer les idées générales qui l'ont déterminé à entreprendre un travail aussi considérable » : le sol paraît se refuser à absorber directement l'azote atmosphérique, et il semble, à cette époque, que l'on ne puisse demander qu'aux manifestations électriques de l'atmosphère la réparation des pertes que l'approvisionnement azoté de la terre subit chaque jour, du fait de la putréfaction ou des fermentations des matières azotées, de leur combustion ou torréfaction, etc., pendant lesquelles l'azote gazeux se dégage et se perd dans l'atmosphère; l'acide nitrique, dont l'électricité atmosphérique assure la synthèse, arrive soit directement, soit indirectement, par les fleuves, à la mer, fournit des matières protéiques à l'intérieur des cellules des plantes aquatiques; ces plantes nourrissent les animaux marins, et sont éliminées à l'état de déchets, c'est-à-dire d'ammoniaque; celle-ci se diffuse dans l'atmosphère, gagne les continents et va nourrir les végétaux ou se fixer sur les terres arables; là elle se nitrifie, rentre dans le cycle de la vie végétale ou retourne à la mer.

L'azote circule donc sous les trois états : ammoniacal, nitrique ou gazeux, et ce sont ces trois états que nous allons considérer successivement à travers les données que les travaux de Schloesing nous apportent.

Azote ammoniacal. — Malgré que la dose moyenne de l'ammoniaque dans l'air ne soit que de $2^{mg},25$ par 100 mc., Schloesing n'hésite pas à dire que son continuel renouvellement lui assurait un rôle prépondérant dans la circulation générale de l'azote.

Le partage de l'ammoniaque entre l'air et l'eau, qu'elle soit eau douce ou eau marine, se fait toujours au profit de l'eau, à cause de la très grande solubilité que celle-ci offre à l'alcali. En s'appuyant sur ses expériences, Schloesing a formulé la loi suivante : Le rapport entre l'ammoniaque contenue dans 1 vol. d'air (1 mc.) et l'ammoniaque contenue dans 1 vol. d'eau (1 l.), quand l'équilibre est atteint, et pour une même température, est constant, quel que soit le titre ammoniacal de l'air.

Les terres humides absorbent l'ammoniaque aérienne parce que, d'une façon générale, elles renferment assez d'eau pour attirer l'alcali; d'autre part, quand elles sont aptes à la nitrification, elles font brusquement tomber la tension en transformant l'ammoniaque en acide nitrique et empêchent l'équilibre de s'établir. Les terres sèches, au contraire, incapables de nitrifier, retiennent l'ammoniaque; le bénéfice est le plus marqué avec les terres non calcaires.

Après les discussions qu'il eut à soutenir contre Berthelot et André, il voulut appuyer son opinion sur de nouvelles preuves, et, de 1886 à 1890, il exécuta 25 séries d'expériences sur des terres calcaires ou non calcaires, sèches ou humides, qui confirmèrent les résultats de 1876.

Azote nitrique. — Le problème de la nitrification qui fait partie du cycle que Schloesing a tracé, lui semblait d'origine microbienne; l'influence des milieux alcalino-terreux, de l'humidité, de la température, le confirmait dans son opinion; mais, sur les conseils mêmes de Pasteur, il s'adressa d'abord aux grands aérobies qui brûlèrent la matière organique sans la nitrifier. Schloesing et son collaborateur, Ach. Müatz, pensèrent alors à rechercher l'agent nitrifiant dans l'eau d'égoût cascadant sur une terre stérile; la nitrification se faisait active et cessait brusquement quand on envoyait dans le tube des vapeurs de chloroforme (1879). Si les deux savants n'ont pu qu'ébaucher la morphologie du ferment aitrique, s'ils ont cru que le ferment nitreux et la ferment nitrique ne faisaient qu'un, il ne faut en accuser que

l'époque à laquelle semblables recherches présentaient toutes les difficultés.

Schloesing, qui ne perdait jamais de vue l'application que l'on peut tirer des découvertes scientifiques, formula les règles qui président aujourd'hui à l'épuration des eaux usées : envoyer les eaux sur des terrains nus, légèrement alcalins, bien aérés, riches en ferment nitrique, recueillir les eaux nitriques et les utiliser en irrigations.

C'est également de ce travail que dérivent les études sur l'élimination des nitrates par les drains, les eaux de ruissellement et les eaux d'infiltration, le *titre nitrique* des cours d'eau et des sources, études commencées en 1875 et poursuivies jusqu'en 1895-1896 ; Schloesing avait alors plus de 70 ans!

Azote minéral. — L'hypothèse émise par Schloesing en 1875, et à la vérification de laquelle ont concouru tous les travaux qu'il a depuis poursuivis, admettait que la production de l'acide nitrique par les décharges électriques au contact de l'air atmosphérique était seule pour réparer les pertes journalières d'azote. L'expérience classique de Boussingault, qui laissa, pendant dix ans, de la terre en présence de l'air, et qui ne reconnut aucun gain d'azote, lui paraissait incontestable. C'est cette expérience qu'il entreprit de défendre, en 1875, contre Dehérain, puis de 1888 à 1889 contre Berthelot.

Il répéta, sans obtenir la moindre fixation d'azote, certaines expériences publiées par Dehérain : action de l'alcali sur le terreau, contact de l'azote avec une solution de glucose alcalisée, etc.

Cependant, comme il le dit lui-même, « quand des expériences sur un même sujet conduisent à des résultats divergents, quoique l'on ne voie pas bien en quoi ces expériences diffèrent, de nouvelles investigations sont nécessaires ».

Schloesing suivit une méthode différente de celle qui avait conduit Boussingault aux résultats précités ; il ne rechercha pas si la terre avait gagné de l'azote ; il préféra reconnaître dans quelle mesure une atmosphère azotée, au contact de la terre, avait perdu de l'azote.

A peine avait-il mis en route cette expérience qu'un scrupule sur un dispositif qu'il supposait défectueux l'engagea à en préparer une autre. Les résultats de l'une et de l'autre furent publiés en 1888 ; l'absorption maxima que les analyses aient pu déceler ne représente pas $1^{cc},5$ d'azote par litre d'azote introduit ; plusieurs analyses portent au contraire un surcroit d'azote dosé, d'une

valeur égale; ces quantités ne sont attribuables qu'à des erreurs d'expériences.

C'est à ce moment que s'engagea entre Berthelot, qui considérait avoir réalisé la fixation de l'azote par la terre nue, et Schloesing une polémique, dans les détails de laquelle nous ne saurions entrer. Schloesing ne nia pas la possibilité de cette fixation; mais il se borna à dire « que jusque-là ses expériences ne la constataient pas et qu'il ne la trouvait pas suffisamment démontrée par les expériences de M. Berthelot ».

Cependant, il ne s'attarda pas à des réponses académiques et il reprit une grande série d'expériences, pour laquelle il renonça à faire séjourner des terres dans des atmosphères confinées, et préféra les exposer soit à l'air libre, soit à une circulation d'air dans des appareils spécialement aménagés. Il était dès lors obligé de suivre la méthode de Boussingault, c'est-à-dire de rechercher directement sur l'échantillon de terre, si celle-ci s'était enrichie en azote. Il fit connaître à l'Académie que sur 100 gr. de terre, laissés au contact de l'air pendant deux ans, les différences dans les dosages d'azote du début et de la fin n'avaient pas excédé en plus ou en moins $0^{mg},5$ (1888).

Quand il apprit que Hellriegel et Wilfarth étaient parvenus à fixer l'azote atmosphérique sur les légumineuses, par l'intermédiaire des organismes microscopiques enfermés dans leurs nodosités, Schloesing tint à recommencer ses expériences, mais sur des terres ayant préalablement porté des légumineuses, espérant que ces microbes avaient fait élection de domicile dans les terres elles-mêmes; les résultats furent encore négatifs, et Schloesing exposait, dans sa note du 5 août 1889, que « le nombre des terres étudiées s'était accru, sans qu'il ait pu en trouver une seule qui, étant nue et sans végétation, fixe l'azote gazeux ».

C'est là que s'arrêtent, sur cette question, les travaux de Schloesing; il eut le bonheur de voir son fils, en collaboration de M. Em. Laurent, confirmer le fait établi que les terres nues et sans végétation ne fixent pas l'azote libre, que certaines algues, dont la diffusion est universelle et dont les débris couvrent souvent le sol, ont, comme les nodosités des légumineuses, la propriété de l'assimiler, et qu'il faut attribuer à la présence de ces algues l'augmentation de la dose d'azote que certains auteurs ont cru être la propriété de la terre pseudo-nue ou même celle de certaines plantes autres que légumineuses.

Cette notion de la fixation directe de l'azote par les légumineuses et par les algues ne contrarie d'ailleurs aucunement l'hypothèse

formulée par Schloesing au début de ses travaux, pas plus que ne la contrarie la réalisation, plus récente, de la synthèse de composés azotés au moyen de l'air; Schloesing pensait que seul l'azote, engagé dans des combinaisons oxygénées, au sein de l'atmosphère électrisée, était appelé à réparer les pertes d'azote terrestre; les légumineuses, les algues, les nitrates synthétiques, la cyanamide de calcium, l'ammoniaque synthétique, etc., sont autant de réparateurs d'azote qui viennent s'ajouter à l'acide nitrique des orages.

Une biographie est un enseignement, et celui qui aborde la carrière scientifique, les yeux fixés sur les grands ancêtres, se demande parfois si ceux-ci ont véritablement ressenti, dès leurs jeunes années, une vocation irrésistible pour la carrière dans laquelle ils se sont illustrés, ou si quelque événement imprévu, quelque occasion heureuse, leur a entrebaillé la porte dont leur persévérance devait assurer l'ouverture définitive.

Le plus autorisé des biographes de Schloesing (1) nous apprend qu'un cousin, rencontré par hasard, conseilla au jeune Théophile qui, à seize ans, montrait des dispositions pour les sciences, de diriger ses efforts vers le concours pour l'École polytechnique où il entra en 1841. Là, il semble avoir écouté d'une oreille distraite les cours de chimie « sans laboratoire », tandis que les sciences mathématiques l'intéressaient au point que son classement de sortie le désigna pour le Service des manufactures royales des tabacs, le seul, avec le Service des poudres, dans lequel la chimie pouvait être de quelque utilité. C'est là, en écoutant Frémy et Cahours, en manipulant au laboratoire et en observant des faits, que sa vocation véritable apparut.

Jeunes gens, qui pensez à faire de la science, ne vous acharnez pas à vous créer une vocation; les circonstances pourraient, à votre grande déception, vous la détruire. Amassez des connaissances, créez-vous une méthode de travail en rapport avec la nature de votre intelligence, de votre tempérament et de votre mémoire et soyez certains qu'un jour l'éclosion se produira sans que rien de votre vie soit bouleversé. N'est-ce pas ce que la vie scientifique de Schloesing vient de nous apprendre.

Schloesing ne mourut pas au milieu de travaux inachevés, comme tant d'autres; il ne fut pas éprouvé par la déchéance intellectuelle qui frappe tant de vieillards. Son grand âge lui

(1) *Revue scientifique* 1920, p. 705.

permit, au contraire, de prendre du recul et d'apprécier la portée des travaux publiés : appareils de Schloesing, méthodes de Schloesing, idées de Schloesing, etc. Il n'est pas possible qu'il n'ait pas, en percevant ces échos sortis des laboratoires, sortis des publications scientifiques, souri de satisfaction. Mais sa modestie lui faisait oublier vite ce qui aurait dû être sa joie et son orgueil; dans la lettre qu'il écrivait en 1916 à M. Sagnier, secrétaire perpétuel de l'Académie d'Agriculture, qui lui apprenait que celle-ci lui avait décerné le prix Barotte, on lisait : « J'ai eu la bonne chance de rencontrer sur ma route quelques notions nouvelles dont l'ensemble pouvait profiter aux agriculteurs; je n'ai pas méconnu ce caractère; mais j'ai toujours ignoré l'accueil que les praticiens avaient fait à mes modestes découvertes. La décision de l'Académie m'a fait l'effet d'une résurrection. J'ai donc maintenant la certitude d'avoir été utile à mon pays. Connaissez-vous une pensée plus réconfortante ? »

LA CHIMIE DES CORPS GRAS
SON ÉTAT ACTUEL

Conférences faites au Collège de France
(Laboratoire de M. le professeur Ch. MOUREU)
les 11 et 18 février 1922.

Par M. Émile ANDRÉ

Docteur ès sciences physiques. Pharmacien en chef de l'hôpital Beaujon.

Au cours des 30 dernières années, la chimie des substances albuminoïdes, des matières sucrées et des alcaloïdes a été l'objet de nombreuses recherches. Les brillantes découvertes qui en sont résultées ont occupé l'attention du monde savant au point d'éclipser la plupart des travaux poursuivis en même temps dans des domaines déjà mieux connus de la science chimique.

Les matières grasses, ces filles aînées de la chimie organique, ont connu, pendant les 60 premières années du XIXe siècle, une période où les recherches d'un grand nombre de chimistes étaient dirigées vers elles.

Les immortels travaux de Chevreul et de Berthelot, en France; les patientes recherches de Heintz, en Allemagne, qui s'échelonnent entre 1811 et 1860, firent si bien connaître l'histoire chimique des corps gras, qu'il put apparaître un moment aux chercheurs, orientés de préférence vers la nouveauté, que les progrès à réaliser dans cette direction ne porteraient plus que sur des questions d'ordre secondaire.

A l'époque actuelle, les divers domaines de la science chimique qui nous sont accessibles ont tous été plus ou moins explorés : la génération présente et celles qui suivront trouvent devant elles des voies ouvertes dans toutes les directions, et leur rôle ne peut plus être que d'élargir et d'approfondir les travaux déjà commencés par leurs devanciers.

Ce serait une grave erreur de penser que cette deuxième période du développement de la chimie ne peut pas être aussi féconde en résultats que la précédente et de prétendre que les chimistes qui ont vécu avant nous firent de belles et grandes découvertes parce que tout était à découvrir quand ils se mirent à l'œuvre. Pour estimer à leur valeur exacte les travaux qui leur ont permis de nous léguer un aussi riche patrimoine, il faut au contraire nous souvenir que les méthodes et les instruments de travail qu'ils eurent à leur disposition étaient rudimentaires et que nous devons le plus souvent à leurs patientes et géniales recherches les méthodes et les instruments perfectionnés dont nous profitons aujourd'hui.

A ce point de vue, l'œuvre du grand savant français Chevreul est bien faite pour nous édifier. Entre 1811 et 1823 (1), ce chimiste, l'un des plus illustres de nos devanciers, écrivit le premier chapitre de la chimie organique, qui était pour ainsi dire inexistante à cette époque. Elle se bornait à la description d'un certain nombre de produits fournis par les animaux et les végétaux ; les méthodes et les instruments de travail étaient presque tous à créer ou à mettre au point; une balance pouvant peser 20 gr. avec une précision de 1 milligr. était considérée comme un instrument très parfait ; l'analyse élémentaire des composés organiques à peine ébauchée par les travaux de Gay-Lussac et de Thénard s'opérait dans un appareil rudimentaire, permettant d'obtenir des résultats d'une approximation qui nous parait aujourd'hui grossière.

Si l'on veut bien se remémorer toutes ces circonstances, on reste saisi d'admiration en voyant quelles découvertes Chevreul parvint à faire avec d'aussi pauvres moyens. Vous pouvez lire sur ce tableau la liste des corps nouveaux qu'il réussit à isoler dans un état de pureté beaucoup plus grande qu'on ne le croit généralement.

Acides gras découverts par Chevreul.

Acide butyrique.
— phocénique (valérianique).
— caproïque.
— caprique.
— margarique (palmitique).
— stéarique.
— oléique.

(1) Chevreul, *Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale*, Paris, 1823.

C'est Chevreul qui a introduit dans la science le mot et la notion de « principe immédiat ». Dans l'étude magistrale qu'il a faite des graisses animales : graisse humaine, graisse de mouton, graisse de bœuf, graisse de porc, huile de marsouin, huile de dauphin, beurre de vache, il a montré que ces diverses substances, considérées, avant lui, comme des espèces distinctes, étaient constituées par des mélanges en proportions variables d'un nombre relativement restreint de principes immédiats dont quelques-uns se retrouvent à peu près dans toutes (1).

« Ces principes immédiats, dit-il, se divisent sous l'action de la potasse en deux portions : la première, de beaucoup la plus importante, possède des propriétés acides latentes que la force alcaline de la potasse réussit à faire apparaître; le reste de la masse fixe de l'eau et donne de la glycérine. » De la partie qui s'est combinée avec la potasse on peut isoler, en les déplaçant par un acide fort, un certain nombre d'acides particuliers. Certains d'entre eux sont capables de distiller avec la vapeur d'eau : on les rencontre dans le beurre, dans l'huile de dauphin et dans l'huile de marsouin. Les autres ne distillent point avec la vapeur d'eau : on peut en retirer deux acides solides cristallisés : l'acide stéarique, l'acide margarique, et un acide liquide, l'acide oléique.

Ces acides possèdent la propriété remarquable d'être composés surtout de carbone et d'hydrogène (2), l'oxygène fait bien partie de leurs éléments constituants, mais il n'y existe qu'en proportion assez faible. Cependant ce sont bien des acides : ils saturent les bases et fournissent des sels bien caractérisés avec toute une série d'oxydes métalliques. Chevreul les appela acides gras, car ils possèdent en même temps que leurs propriétés acides tous les caractères que l'on attribue aux corps gras.

Les travaux d'une telle portée suscitent toujours de nouvelles recherches qui les rendent aussi féconds par leurs conséquences lointaines que par leurs résultats immédiats.

Chevreul (3) avait montré que la saponification scinde les corps gras en acides et glycérine et que cette réaction s'accompagne de la fixation des éléments de l'eau; il avait, comme conséquence,

(1) Nous avons insisté assez longuement sur certains points de la partie historique qui est généralement traitée d'une façon imcomplète ou inexacte dans les ouvrages spéciaux.

(2) On croyait à cette époque que tous les acides étaient des composés riches en oxygène.

(3) Chevreul étudia aussi le blanc de baleine et reconnut quo ce produit n'est pas une graisse comme les autres; quand on le traite par la potasse il donne

émis l'hypothèse que les principes immédiats qui constituent les graisses, la stéarine, la margarine, l'oléine, etc., sont des espèces chimiques formées d'un acide gras anhydre et de glycérine anhydre que leur constitution, en un mot, est analogue à celle des éthers.

C'est à Marcelin Berthelot qu'il appartenait de vérifier ce que Chevreul considérait comme de simples conjectures.

En combinant la glycérine avec les acides gras et en montrant que cette combinaison s'effectue avec élimination d'eau, l'illustre savant montra que la stéarine, l'oléine, la butyrine, etc., sont bien des éthers sels. En même temps, il mettait en évidence la propriété que possède la glycérine de donner trois catégories d'éthers, de telle sorte, disait-il, que ce composé diffère de l'alcool de la même façon que l'acide azotique diffère de l'acide phosphorique.

La remarquable étude où Marcelin Berthelot prépara synthétiquement les principes immédiats des graisses animales et caractérisa la glycérine comme alcool triatomique, fut présentée devant la Faculté des Sciences de Paris le 24 juillet 1854, pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques; l'auteur n'avait alors que 27 ans. Son premier travail d'ensemble reste une des parties les plus remarquables de l'œuvre gigantesque qu'il devait accomplir.

Il semble qu'il ne restait plus grand'chose à faire pour compléter l'histoire chimique des matières grasses; entre temps, de nouveaux acides gras avaient été découverts dans les huiles végétales, l'acide laurique en 1842 (1), l'acide myristique en 1841 (2), l'acide palmitique en 1840 (3). Au sujet de l'acide palmitique, il convient de placer une remarque :

Dans une Note présentée à l'Académie des sciences, Frémy (3) signale qu'il a isolé de l'huile de palme, un acide gras fondant à 60°; c'est à dire à la même température que l'acide margarique retiré par Chevreul de la graisse humaine; il ajoute même que ces deux acides ne pourraient bien être qu'un seul et même composé. C'est tout à fait gratuitement que l'on attribue à Chevreul la paternité

bien un acide, l'acide margarique, qui se combine avec cette base, mais il ne donne pas de glycérine; il fournit à la place un composé neutre insoluble dans l'eau, l'éthal, que certaines de ses propriétés rapprochent de l'alcool. Chevreul a donc reconnu, le premier les caractères chimiques qui distinguent les corps gras des matières cireuses.

(1) Marsson, *Lieb. Ann.*, 1842, t. 41, p. 329.

(2) Playfair, *Lieb. Ann.*, 1841, t. 37, p. 155.

(3) Frémy, *C. R.*, 1840 t. 11, p. 759.

d'un acide margarique qu'il aurait décrit comme un composé intermédiaire entre l'acide palmitique et l'acide stéarique. Chevreul a isolé l'acide que nous appelons aujourd'hui l'acide palmitique. Le point de fusion qu'il donne, 60°, correspond à un produit incomplètement pur, il est vrai, mais ne contenant pas plus de 1/10 d'acide stéarique. C'est en vain que l'on chercherait dans l'œuvre de Chevreul une seule ligne qui puisse permettre de lui attribuer l'erreur dont on le gratifie (1). Cette erreur est due au chimiste allemand Heintz, qui l'a commise dans son premier travail sur la graisse humaine, publié en 1851 (2). Là où Chevreul avait isolé deux acides gras solides, il crut en avoir trouvé quatre : l'acide stéarophanique, l'acide anthropique, l'acide margarique et l'acide palmitique. Six ans après, il démontra que l'acide margarique tel qu'il l'avait conçu n'existe pas, et qu'il en est de même de l'acide cocinique et de l'acide cétinique, deux composés auxquels il avait attribué les formules $C^{13}H^{26}O^2$ et $C^{15}H^{30}O^2$ (en employant la notation actuelle).

Mais les chimistes de l'époque n'abandonnèrent pas volontiers l'acide margarique ; il portait un nom dû à Chevreul, divers savants l'avaient adopté, tel que Heintz l'avait décrit, et croyaient avoir préparé plusieurs de ses dérivés ; il s'est établi une confusion qui dure encore et qui sera sans doute très difficile à faire disparaître.

Après que les travaux d'Hazura (3) et de ses collaborateurs eurent complété nos connaissances sur les acides non saturés liquides, que l'on avait, à l'origine, confondus avec l'acide oléique, on pouvait croire que les progrès qui restaient à faire dans la chimie des corps gras ne porteraient que sur des questions de détail.

Un siècle entier de recherches poursuivies par un nombre considérable de chimistes avait cependant laissé dans l'ombre toute une catégorie d'huiles animales presque entièrement constituées par des principes immédiats nouveaux, des carbures d'hydrogène, dont l'existence dans le monde vivant n'était même pas soupçonnée. On retire ces huiles du foie de certains poissons appartenant à la famille des Squalidés. Elles sont employées en quantités importantes dans l'industrie du cuir (tannage et corroyage).

(1) Il n'était pas encore fait usage de formules chimiques en 1823.

(2) Poggendorf's, *Ann. d. Phys. u. Chem.*, 1851, t. **84**, p. 238 à 262. *Ibid.*, 1857, t. **102**, p. 257.

(3) Hazura et divers collaborateurs, *Mon. f. Ch.*, 1887, t. **8**, pp. 147, [illegible] 260. *Ibid.*, 1889, t. **10**, pp. 190, 196, 242, 353.

Un chimiste anglais, Allen, avait bien remarqué que certaines huiles de poisson vendues sous le nom d'huile de requin, sont très riches en matières insaponifiables; il déclare même dans son « Traité d'analyses commerciales » (1) que ces huiles sont très souvent falsifiées par l'addition d'huile minérale. En 1915 (2), à l'occasion d'un procès dont fut menacé un exportateur portugais qui avait expédié à Liverpool un lot important d'huile de poisson, on dut reconnaître qu'il en existe qui sont essentiellement constituées par des carbures d'hydrogène. Un chimiste anglais (3), Chapman, isola le premier un carbure polyéthylénique qu'il appela le Spinacène. Presque en même temps un savant japonais, Tsujimoto (4), qui s'est spécialisé dans l'étude des matières grasses et particulièrement dans celle des huiles de poissons, reconnut qu'un certain nombre de squalidés fournissent des huiles riches en carbures d'hydrogène; il isola de son côté un carbure hexaéthylénique de formule $C^{30}H^{50}$, qu'il a appelé squalène. Il parait probable que le spinacène et le squalène sont un seul et même composé. En poursuivant ses recherches, le même savant a trouvé des carbures saturés (5), des paraffines liquides, dans certaines huiles de foie de requin. Les paraffines, qu'on avait ainsi nommées à cause de leur grande inertie chimique, ne sont donc pas des corps doués d'aussi peu d'affinité que leur nom veut le faire croire.

Ces découvertes sont toutes récentes, elles remontent aux cinq dernières années; le chapitre de la chimie organique qu'elles ont ouvert se développera certainement; elles représentent une date importante aussi bien dans l'histoire des matières grasses que dans celle des pétroles, car elles apportent un argument puissant en faveur de la thèse de l'origine animale.

Méthodes de travail dans la chimie des corps gras.

(Analyse — Synthèse).

Avant de vous exposer l'état actuel de nos connaissances sur les divers principes constituants des corps gras, j'indiquerai rapidement quelles sont les méthodes de travail utilisées dans cette branche de la chimie.

(1) Allen, *Com. org. Anal.*, vol. II, 4e éd., p. 222.
(2) Mastbaum, *Chem. Zeit.*, 1915, t. 39, p. 889.
(3) Chapman, *Analyst*, 1917, t. 42, p. 161.
(4) *Journ. of Ind. Eng. Chem.*, 1916, t. 8, p. 889.
(5) *Ibid.*, 1917, t. 9, p. 1098.

Le chercheur qui désire étudier une matière grasse n'a pas à sa disposition une méthode simple et d'application générale qui lui permette de résoudre rapidement le problème qu'il s'est posé. Il peut, à la vérité, se procurer assez vite un certain nombre de renseignements utiles sur la substance soumise à son examen, mais une fois ces premières données acquises, s'il veut pousser plus loin ses investigations, isoler par exemple les divers principes immédiats et connaître d'une manière approchée la proportion de chacun d'eux, sa tâche devient extrêmement difficile. L'étude d'une matière grasse se fait en deux étapes, mais le plus souvent on ne franchit que la première en faisant usage de ce que j'appellerai « la chimie des indices ». Elle repose sur un certain nombre de méthodes d'analyse rapide qui ont été imaginées au cours des quarante dernières années. Leur mise au point n'a pas été faite en France, mais ce sont les recherches d'un chimiste français, Hippolyte Mège Mouriès, qui l'ont rendue nécessaire.

En 1869, notre gouvernement avait offert un prix à celui qui découvrirait un succédané du beurre, moins coûteux que lui, mais possédant son aspect physique et ses principales propriétés chimiques. Mège Mouriès parvint à résoudre ce difficile problème, en émulsionnant avec du lait de vache, du suif de bœuf privé par refroidissement d'une partie de ses glycérides solides, de façon à en abaisser le point de fusion. Dans l'esprit de l'inventeur, le suif ainsi traité, ne contenait plus que de l'oléine et de la margarine, d'où le nom d'oléo-margarine qu'il donna à la graisse émulsionnée, destinée à remplacer le beurre. Le Conseil supérieur d'Hygiène en autorisa la vente en 1873, sous certaines conditions permettant de garantir le consommateur contre la fraude. Ce produit reçut un accueil beaucoup plus favorable à l'étranger qu'en France, notamment chez nos voisins d'outre-Rhin.

Mège Mouriès avait si bien réussi, et les fraudeurs firent tant, que les chimistes furent dans la nécessité d'imaginer des méthodes d'essai rapides permettant de reconnaître les mélanges de margarine et de beurre.

1° *Indice de Hehner ou indice d'acides insolubles.*

La première en date de ces méthodes a été publiée en 1877 par un chimiste allemand, Otto Hehner (1), qui remplissait, en Angleterre, les fonctions officielles de chimiste public de l'île de Wight.

(1) *Zeit. anal. Ch.*, 1877, t. 16, p. 145; 1878, t. 17, p. 151-287.

Le principe en est le suivant :

Le beurre contient une petite quantité d'acide butyrique et d'acide caproïque qui sont tous deux solubles dans l'eau, le suif n'en contient pas. Par suite, lorsqu'on saponifie 1 gr. de beurre par la potasse et qu'on déplace les acides gras par un acide minéral, on obtient seulement 0gr,88 d'acides insolubles dans l'eau; lorsqu'on soumet au même traitement 1 gr. de suif on obtient 0gr,95 d'acides insolubles.

2° *Indice de Köttstorfer ou indice de saponification.*

Le chimiste autrichien Köttstorfer (1) publia cette méthode l'année suivante (1878); elle est basée sur ce fait que la quantité de potasse nécessaire pour saponifier 1 gr. d'une matière grasse est inversement proportionnelle au poids moléculaire des acides gras qu'elle contient. Ceci n'est vrai que dans le cas très fréquent où la substance étudiée est essentiellement constituée par un mélange de glycérides.

3° *Indice de Reichert ou indice d'acides volatils.*

Ce procédé a été publié la même année que le précédent (2); les acides gras dont le poids moléculaire n'est point trop élevé (depuis l'acide butyrique jusqu'à l'acide laurique) possèdent la propriété d'être entraînés à la distillation par la vapeur d'eau. Le beurre contient une certaine proportion de ces acides ; le suif, au contraire, n'en contient pas (3).

En fait, ces trois méthodes reposent entièrement sur les résultats des travaux de Chevreul. Notre savant compatriote avait montré le premier que le beurre de vache contient une quantité appréciable d'acides gras que la vapeur peut entraîner à la distillation et que l'un d'eux, l'acide butyrique se dissout en toutes proportions dans l'eau. D'autre part, un chapitre entier de son mémorable ouvrage traite « de la quantité de graisse qu'un poids donné de potasse peut saponifier ». J'ajoute, pour rendre aux savants français ce qui leur revient, que la méthode acidimétrique, dont la détermination de ces « indices » est également une application, a été imaginée par Gay-Lussac.

(1) *Zeit. anal. Ch.*, 1879, t. 18, p. 199-431.

(2) *Zeit. anal. Ch.*, 1879, t. 18, p. 68.

(3) Depuis une vingtaine d'années on utilise, comme graisse alimentaire, des matières grasses retirées de la graine de certains palmiers (beurre de coco et beurre de palmiste). Ces substances contiennent, elles aussi, des acides entraînables par la vapeur; mais on a reconnu qu'elles ne contiennent pas d'acide butyrique; par suite les acides qui passent à la distillation ne se dissolvent que fort peu dans l'eau, de telle sorte qu'on a été amené à distinguer un indice d'acides volatils solubles et un indice d'acides volatils insolubles (Indice de Polenske).

4° *Indice d'iode.*

Le baron Hübl (1), capitaine de l'armée autrichienne, fit preuve de beaucoup plus d'originalité en imaginant la méthode qu'il publia en 1884 et qui est connue sous le nom d'indice d'iode. Ce précieux procédé d'analyse permet d'obtenir un renseignement fort précis sur le degré de saturation des acides gras (ou autres composés) contenus dans une huile ou graisse. Le brome peut bien être fixé sur les liaisons éthyléniques des acides gras non saturés, mais la réaction d'addition s'accompagne toujours de réactions de substitutions qui rendent très difficile, sinon impossible, toute détermination quantitative. A la température ordinaire l'iode ne réagit que très lentement et d'une manière incomplète sur les corps gras; à chaud, la réaction est compliquée et donne lieu à un dégagement de gaz iodhydrique. Pour obtenir une fixation régulière, Hübl imagina, d'une manière très heureuse; d'associer l'iode avec le bichlorure de mercure, ces deux corps étant dissous ensemble dans l'alcool. L'auteur ne dit point dans son mémoire quelle fut l'idée directrice qui l'amena à préparer ce réactif, mais il vit fort bien que le composé actif est le chlorure d'iode (2), il réussit en effet à préparer à partir de l'acide oléique pur, un acide chloro-iodo-stéarique dont il donne la description. Toutefois il exprima en iode le résultat de ses dosages et donna à sa méthode le nom de « Iodzahl », dont nous avons fait « Indice d'iode ». Il en est résulté une confusion des plus regrettables qui fait que l'on écrit bien à tort dans la plupart des livres que l'indice d'iode représente le nombre de centigrammes d'iode que peut fixer 1 gr. de graisse ou d'huile.

De toutes les déterminations chimiques qui peuvent être faites d'une façon rapide, l'indice d'iode est celle qui fournit le renseignement le plus utile; elle a permis à Hübl de classer les huiles en huiles non siccatives, demi-siccatives et siccatives. Cette classification a été conservée depuis.

Le réactif de Hübl n'est pas sans présenter quelques inconvénients.

Le chlorure d'iode qu'il contient provient de la réaction réversible de l'iode sur le bichlorure de mercure. Ce composé ne prend

(1) *Dingler's polytech. Journ.*, 1884, t. 253, p. 281.

(2) On a cru pendant un certain temps que le composé actif de la solution de Hübl est l'acide hypoiodeux dont le chlorure (ICl) serait décomposé par la petite quantité d'eau contenue dans l'alcool; la preuve expérimentale de cette hypothèse ne paraît pas avoir été faite.

naissance que lentement et au fur et à mesure que la quantité existant au début dans le système en équilibre est absorbée par la matière grasse; il en résulte que la réaction d'addition est lente et qu'elle n'est terminée qu'après un certain nombre d'heures. D'autre part l'alcool est un solvant trop fragile pour un composé d'une aussi grande activité chimique que le chlorure d'iode, il est lentement transformé en aldéhyde et en acide acétique, réaction qui abaisse assez rapidement le titre du réactif.

Un chimiste hollandais, Wijs (1), a très heureusement modifié la méthode de Hübl en employant une solution de chlorure d'iode dans l'acide acétique. Ce réactif, qui est plus stable, permet d'opérer beaucoup plus rapidement la détermination de l'indice d'iode.

Un professeur tchèque, Hanus (2), emploie une solution acétique de bromure d'iode, dont la préparation est plus facile et dont l'emploi présente les mêmes avantages.

Malheureusement, il ne semble pas que ces perfectionnements soient très connus et très appréciés en France, alors qu'au contraire, ils sont passés au rang de méthodes officielles dans divers pays : (Suisse, Angleterre, États-Unis).

5° *Indice d'acétyle.*

Une dernière méthode d'analyse assez peu utilisée, trop peu même, porte le nom d'indice d'acétyle. Imaginée par Bénédickt et Ulzer (3), en 1887, elle a été par la suite modifiée par Lewkowitsch (4). Elle permet de mettre en évidence la présence de glycérides d'acides gras à fonction alcool dans les matières grasses et d'apprécier d'une manière assez approchée la proportion qu'elles en contiennent. Elle n'est en somme qu'une application particulière d'une méthode classique dans l'étude des alcools. On éthérifie les OH alcooliques au moyen de l'anhydride acétique; l'indice de saponification de la graisse ou de l'huile s'accroît d'autant plus que la quantité d'acide acétique fixée est plus grande. Un calcul simple (5) permet, lorsqu'on connaît l'indice de saponification d'une huile avant et après acétylisation, de déterminer la quantité d'acide acétique qu'elle a fixée.

(1) Wijs, *Zeit. f. angew. Chem.*, 1898, t. 11, p. 291. *D. ch. G.*, 1898, t. 31, p. 750.
(2) Hanus, *Zeit. f. Unters. Nahr. Genuss.*, 1901, t. 4. p. 913.
(3) *Mon. f. Ch.*, 1887, t. 8, p. 41.
(4) *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1890, t. 9, p. 660.
(5) E. André, *Bull. Soc. Chem.*, 4e série, 1921, t. 29, p. 745.

Si l'on ajoute à ces cinq méthodes d'essai l'extraction et le dosage des matières insaponifiables, autres que la glycérine, qui n'existent généralement qu'en très faible proportion, et quelques réactions spécifiques de certaines huiles qui permettent de déceler leur présence dans les mélanges où elles se trouvent, on aura la liste à peu près complète des renseignements qu'il est possible de se procurer sans entreprendre un travail de longue haleine. Ils ne sont d'ailleurs pas sans valeur, et certaines déterminations d'ordre physique : densité, indice de réfraction, point de fusion, etc., viennent très utilement les compléter.

Depuis que ces diverses méthodes ont été instituées, le nombre considérable d'essais qui ont été faits un peu partout sur les huiles et graisses commerciales ont permis de fixer les limites extrêmes entre lesquelles varient leurs « constantes physiques et chimiques » de telle sorte qu'il est possible, dans l'usage courant, de se contenter de ces déterminations pour connaître assez rapidement si une matière grasse répond aux caractères du produit sous le nom duquel elle est vendue.

Il est prudent, cependant, de se souvenir que l'on a effectué seulement une ébauche d'analyse. La circonspection ne doit-elle pas être une qualité essentielle de l'expert chimiste ?

Une huile qui ne possède pas les caractères normaux du produit sous le nom duquel elle est étiquetée, n'est pas forcément une huile falsifiée. On a signalé, en Tunisie, l'existence d'huiles d'olives dont l'indice d'iode dépasse les limites admises, les beurres anormaux ont fait l'objet d'un nombre important de publications, on a retiré pendant la guerre de certaines graines de ricin de provenance égyptienne, des huiles qu'on aurait certainement considérées comme fraudées si elles avaient été achetées dans le commerce. La notion généralement admise qu'un végétal ou un animal déterminés fournissent toujours une matière grasse semblable à elle-même n'est vraie que d'une manière approchée, la nature du sol, le climat, la variété de l'espèce ou du genre, le mode de vie, peuvent en modifier profondément les caractères. Le porc nourri avec des glands fournit une graisse d'indice d'iode plus bas et de point de fusion plus élevé que celle du même animal nourri avec de la farine de maïs; l'huile de sésame de l'Inde n'est pas semblable à l'huile de sésame de Jaffa, et l'oléiculteur pourrait, si cela présentait pour lui un intérêt pratique, créer des variétés de plantes oléifères capables de fournir des huiles nettement différentes les unes des autres, bien que provenant du même genre botanique. La vigne, pour laquelle une sélection très poussée a été faite,

contient dans ses graines des huiles tellement différentes, qu'il n'est pas possible de les classer toutes dans le même groupe.

Inversement l'habileté des fraudeurs saura toujours s'exercer de manière à tenir en échec la science de l'analyste, il est malheureusement vrai qu'elle n'y parvient que trop souvent.

Séparation et identification des acides gras.

Les difficultés réelles commencent pour le chimiste dès qu'il désire pousser un peu plus avant ses investigations. Les méthodes qu'il convient d'appliquer varient suivant la nature de la matière grasse que l'on veut étudier et les premières déterminations faites ont l'avantage d'indiquer dans quel sens les recherches doivent être dirigées.

Alcoolyse. — M. le Professeur Haller (1) a institué en 1906 une méthode d'analyse immédiate simple et élégante à laquelle il a donné le nom « d'Alcoolyse ». Cette méthode devenue rapidement classique permet de passer directement des glycérides d'une matière grasse aux éthers sels des acides gras, sans aucune saponification intermédiaire.

Le corps gras que l'on désire soumettre à l'alcoolyse est mis à bouillir à reflux avec une grande quantité d'un des alcools méthylique, éthylique, propylique, etc., contenant en dissolution une petite quantité de gaz chlorhydrique. La glycérine est déplacée dans ses combinaisons par 3 molécules de l'alcool utilisé. Les éthers sels d'acides gras, ainsi formés, sont séparés de l'excès d'alcool et fractionnés par distillation sous pression réduite. L'alcool qui convient le mieux à l'application de cette méthode est l'alcool méthylique dont les éthers ont le point d'ébullition le moins élevé et cristallisent le plus facilement. L'analyse immédiate de certaines graisses végétales dont l'indice de saponification est élevé et l'indice d'iode très faible est grandement facilitée par la méthanolyse. Tels sont le beurre de coco et le beurre de palmiste, qui présentent la curieuse particularité d'être essentiellement constitués par les glycérides d'un mélange d'acides gras saturés de poids moléculaire graduellement croissant depuis C^6 jusqu'à C^{18}.

(1) A. Haller, *C. R.*, 1906, t. 143, p. 657.

Éthers méthyliques des acides gras.
(Haller et Youssoufian, 1906) (1).

	Points de fusion.	Points d'éb. (15 mm.).
Caproate	»	52-53°
Caprylate	— 40 à — 41°	83°
Caprate	— 18°	114°
Laurate	5°	141°
Myristate	18°	167-168°
Palmitate	28°	196°
Stéarate	38°	214-218°
Oléate	»	212-213°
Linoléate, Rollet 1909 (2)	»	211-212/164
Linolénate —	»	207°/14mm

Il existe tout un groupe de graisses végétales du même type que le beurre de coco, pour l'analyse desquelles la méthanolyse restera certainement la méthode de choix; elles sont fournies par des palmiers de la tribu des cocoïnées appartenant à un grand nombre de genres dont les plus importants sont les suivants : Elæis, Astrocaryum, Acrocomia, Attaléa, Maximiléana, etc. Ces palmiers sont abondamment répandus dans la flore de l'Amérique tropicale dont les grandes richesses sont encore mal connues et à peine exploitées. Beaucoup d'autres graisses végétales, beurre de cacao, beurre de Dika, suif de Bornéo, beurre d'Illipé, beurre de Karité paraissent justiciables de cette méthode d'analyse. Elle a donné également de bons résultats dans l'analyse immédiate de l'huile de ricin (3). Grâce à elle la présence de l'acide dioxystéarique dans cette huile a pu être confirmée d'une façon certaine; M. Tassilly (4) l'a appliquée à l'analyse de la cire du Japon.

Par contre, elle est difficilement applicable aux huiles végétales et animales d'indice d'iode élevé. Dans ce cas, la distillation fractionnée des éthers méthyliques présente des difficultés particulières. Il existe tout un groupe d'acides gras dont les poids moléculaires sont très rapprochés et dont les éthers méthyliques distillent à des températures très voisines: ce sont l'acide stéarique, l'acide

(1) Haller et Youssoufian, *C. R.*, 1906, t. **143**, p. 803.
(2) Rollet, *Zeit. physiol. Ch.*, 1909, t. **22**, p. 410 et 423.
(3) Haller, *C. R.*, 1907, t. **144**, p. 561.
(4) *Bull. Soc. chim.*, 4e série, 1911, t. **9**, p. 608.

oléique, l'acide linoléique et l'acide linolénique, qui ne diffèrent entre eux que par le nombre d'atomes d'hydrogène contenus dans leur molécule.

D'autre part, il n'est pas possible de soumettre le linoléate et le linolénate de méthyle à un grand nombre de distillations, car ils se polymérisent sous l'influence de la chaleur en donnant des produits comparables à ceux qui existent dans l'huile de lin cuite.

Force est donc de s'adresser à d'autres méthodes qui sont toujours laborieuses et souvent incertaines. Elles nécessitent toutes une saponification préalable. De la solution savonneuse on extrait tout d'abord les matières insaponifiables par une série d'agitations avec de l'éther; on déplace ensuite les acides gras par addition d'acide chlorhydrique.

Méthodes de séparation des acides gras basées sur les solubilités différentes de leurs sels.

En 1840, Varrentrapp (1) a montré que les sels de plomb des principaux acides gras solides sont insolubles dans l'éther tandis que ceux des acides liquides sont solubles. A l'époque où cette méthode de séparation fut trouvée, on connaissait encore très peu les acides liquides qu'on réunissait fréquemment sous le terme global d'acide oléique, et l'on s'attachait surtout à l'étude des acides gras solides. La méthode de Varrentrapp présente un inconvénient grave qui n'avait pas échappé à Gerhardt (2), mais qui est passé sous silence dans les traités de chimie modernes. Les acides gras liquides s'oxydent facilement à l'air; la propriété qu'ils possèdent de fixer l'oxygène est considérablement accrue par la présence de certains métaux au nombre desquels se trouve le plomb. Il paraît donc peu rationnel d'associer dès l'abord à ce métal les acides non saturés dont on désire poursuivre l'étude.

L'emploi d'autres sels et d'autres solvants a été préconisé par un certain nombre d'auteurs. Les savons ammoniacaux (3) des acides palmitique, stéarique, arachidique, sont peu ou très peu solubles dans l'alcool ou dans la solution aqueuse saturée de gaz ammoniac; les savons de potasse (4) des mêmes acides cristal-

(1) *Lieb. Ann.*, 1840, t. 35, p. 197.

(2) Voir Ch. Gerhardt, Traité de Chimie organique, Paris, 1854, p. 803 et Gottlieb, *Lieb. Ann.*, 1846, t. 57, p. 40.

(3) David, *C. R.*, 1910, t. 151, p. 756; Faciola, *Gazz. chim. ital.*, 1910, t. 40, p. 217.

(4) Fachini et Dorta, *Chem. Rev. f. Fett und Harz*, 1912, t. 19, p. 77.

lisent facilement dans l'acétone qui les dissout fort peu à basse température, leurs savons lithiques (1) sont également peu solubles dans l'alcool. Ce sont autant de méthodes de séparation auxquelles on continue à préférer la méthode au plomb qui permet d'obtenir, cela est vrai, une séparation plus nette des savons solubles et insolubles, sans songer d'ailleurs que l'on favorise l'altération des acides non saturés.

Les acides gras une fois séparés en acides solides et en acides liquides on étudie séparément chacun des deux groupes. La méthode la plus convenable pour étudier le premier consisterait à le transformer en éthers méthyliques et à fractionner ces éthers par distillation sous pression réduite. Malheureusement, il est nécessaire pour cela de disposer d'une quantité suffisante de matière première, 50 à 60 gr. au moins. Un grand nombre d'huiles ne contiennent guère plus de 10 à 12 0/0 d'acides solides, c'est donc 500 à 600 gr. qu'il faut traiter tout d'abord par l'une des méthodes de Varrentrapp ou de Partheil et Férié. On peut ne pas avoir à sa disposition un échantillon aussi copieux; d'autre part, le traitement d'une semblable quantité est fort laborieux; au total, il ne faut pas employer moins de 25 litres d'éther, dans le cas des sels de plomb, ou de 15 litres d'alcool à 70°, dans le cas des sels de lithium.

Aussi fait-on usage le plus souvent de la vieille méthode des précipitations fractionnées due à Heintz (2). La solution alcoolique des acides gras solides est additionnée, par petites quantités à la fois, d'une solution alcoolique d'acétate de baryum ou d'acétate de magnésium. Les acides de poids moléculaire élevé sont précipités les premiers sous forme de savons insolubles.

Cette méthode conduit au but mais elle est fastidieusement longue.

Acides liquides.

Le problème qui consiste à séparer les uns des autres les acides non saturés liquides présente des difficultés qui n'ont pas encore reçu de solution satisfaisante et cependant les mélanges auxquels on a affaire sont généralement assez simples. Dans les huiles et graisses retirées des végétaux ou des animaux terrestres, on ne rencontre le plus souvent que les trois acides oléique $C^{18}H^{34}O^2$, linoléique $C^{18}H^{32}O^2$, et linolénique $C^{18}H^{30}O^2$.

(1) Partheil et Férié, *Arch. d. Pharm*, 1903, t. 241, p. 552.
(2) Heintz, *Poggendorf's., Ann.*, 1852, t. 87, p. 553.

Trois méthodes peuvent être utilisées pour caractériser chacun de ces trois acides :

1° Passage par les dérivés bromés : Hazura (1), Hehner et Mitchell (2).

a) L'acide linolénique donne avec le brome un composé d'addition cristallisé $C^{18}H^{30}Br^{6}O^{2}$ insoluble dans l'éther.

b) L'acide linoléique donne avec le brome un composé d'addition cristallisé $C^{18}H^{37}Br^{4}O^{2}$ soluble dans l'éther, mais insoluble dans l'éther de pétrole.

c) L'acide oléique donne avec le brome un dérivé d'addition liquide $C^{18}H^{34}Br^{2}O^{6}$, soluble dans l'éther et dans l'éther de pétrole.

On peut caractériser les deux bromures cristallisés par leurs solubilités, par leur point de fusion, par un dosage de brome. L'acide oléique ne peut pas être mis en évidence par cette méthode parce que les acides linoléique et linolénique ne donnent pas avec le brome uniquement des dérivés d'addition cristallisés, il se forme aussi des composés liquides (stéréoisomères des précédents) qu'il n'est pas possible de séparer du bromure d'acide oléique.

Dérivés d'addition bromés des acides oléique, linoléique et linolénique.

	F.	Teneur en Br 0/0.	Solubilités. Éther.	Éther de pétrole.	Acide acétique.
Oléique $C^{18}H^{34}O^{2}Br^{2}$....	liquide	36,18	très soluble	très soluble	très soluble
Linoléique $C^{18}H^{32}O^{2}Br^{4}$.	113-114°	53,33	soluble	très peu soluble	soluble
Linolénique $C^{18}H^{30}O^{2}Br^{6}$	180-181°	63,32	très peu soluble	insol.	très peu soluble

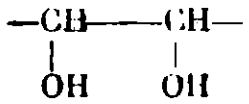
2° La méthode d'oxydation ménagée par le permanganate de potasse en solution alcaline permet, au contraire, de caractériser chacun de ces trois acides (Hazura et divers collaborateurs) (1).

Lorsqu'on traite à froid une solution aqueuse diluée d'oléate, de linoléate et de linolénate de potasse, par une solution étendue de $MnO^{4}K$, les liaisons éthyléniques sont oxydées d'une manière douce, il y a fixation sur elles des éléments de l'eau oxygé-

(1) *Mon.*, 1887, t. 8, p. 147, 156, 260; 1888, t. 9, p. 180, 190, 469, 478, 944; 1889, t. 10, p. 190.

(2) *Analyst.*, 1898, t. 23, p. 313.

sée HO-OH, et l'on obtient une fonction α-glycol pour chaque liaison éthylénique existante :



L'acide oléique donne de l'acide dioxystéarique.

L'acide linoléique donne de l'acide tétraoxystéarique (acide sativique).

L'acide linolénique donne de l'acide hexaoxystéarique (acide linusique).

L'acide dioxystéarique peut être séparé des deux autres par sa solubilité dans l'éther bouillant. L'acide linusique est beaucoup plus soluble dans l'eau distillée que l'acide sativique. Chacun de ces acides peut être caractérisé par son point de fusion.

Dérivés hydroxylés des acides oléique, linoléique et linolénique.

	F.	Solubilités. Eau.	Solubilités. Éther.
Oléique $C^{18}H^{34}O^2(OH)^2$	137°	insoluble	soluble
Linoléique $C^{18}H^{32}O^2(OH)^4$	173°	insoluble	insoluble
Linolénique α $C^{18}H^{30}O^2(OH)^6$	203-205°	solubles	insolubles
— β —	173-175°		

3° Farnsteiner (1) a montré qu'on peut caractériser l'acide oléique en mettant à profit l'insolubilité de son sel de baryum dans un mélange de 95 parties de benzène et de 5 parties d'alcool absolu. Le linoléate et le linolénate de baryum sont, au contraire, solubles dans ce mélange.

Tels sont les procédés utilisés d'une manière courante pour isoler ou caractériser les divers acides gras. Dans bien des cas leur insuffisance est manifeste surtout en ce qui concerne les acides neo saturés liquides. Rechercher seulement les acides oléique, linoléique et linolénique, c'est commettre une pétition de principe en supposant à priori qu'il n'en existe pas d'autres.

Lorsqu'on lit certaines analyses publiées au cours de ces dernières années on constate bien souvent que ces méthodes, pourtant insuffisantes, ne sont même pas appliquées d'une manière rigoureuse. Les acides gras étant séparés en acides solides et en

(1) *Zeit. Untersuch. der Nahr. u. Genussm*, 1989, t. 2, p. 9.

acides liquides, on admet implicitement que les acides solides sont constitués par un mélange d'acide palmitique et d'acide stéarique; on prend le point de fusion, on détermine l'indice de saturation qui permet de calculer le poids moléculaire moyen et l'on conclut, sans pousser plus avant les recherches, que les caractères observés correspondent à ceux d'un mélange d'acide palmitique et d'acide stéarique qui contiendrait une quantité A du premier et une quantité B du second.

Pour les acides liquides, on effectue ce que l'on appelle l'essai de l'hexabromure; il permet de caractériser la présence de l'acide linolénique; le plus souvent, il est négatif. On conclut alors que le mélange contient seulement de l'acide oléique et de l'acide linoléique; la détermination de son indice d'iode permet de dire quelle est la proportion de chacun des deux constituants.

Il est exact que les acides stéarique, palmitique, oléique et linolénique sont ceux que l'on trouve le plus fréquemment et en plus grande abondance dans les corps gras naturels, mais il est tout de même permis de penser que si de semblables analyses ont l'avantage d'être rapidement faites elles sont bien insuffisantes.

La réalité est presque toujours beaucoup plus compliquée. Je ne puis citer ici tous les cas qui se sont présentés; je m'arrêterai à deux exemples seulement: celui des huiles d'animaux marins et celui des huiles végétales qui contiennent des acides à fonction alcool.

L'étude des acides gras des huiles d'animaux marins présente des difficultés considérables. On a constaté à plusieurs reprises que la méthode au permanganate ne leur est pas applicable; l'oxydation va plus loin que la fixation de deux groupements -OH sur chaque liaison éthylénique et le rendement en acides hydroxylés est ridiculement faible, parfois nul.

En étudiant par la méthode au brome les acides liquides de l'huile de sardine du Japon (Clupanodon mélanosticta), Tsujimoto (1) a obtenu un bromure cristallisé insoluble dans l'éther qui n'est pas l'hexabromure linolénique. On ne peut pas en déterminer le point de fusion, car il noircit et se décompose sous l'influence de la chaleur. Sa teneur très élevée en brome correspond à celle d'un composé $C^{18}H^{28}Br^{8}O^{2}$ qui proviendrait de la fixation de 8 atomes de brome sur un acide tétraéthylénique de formule $C^{18}H^{28}O^{2}$; l'auteur a donné à cet acide le nom d'acide

(1) *Journ. Coll. Eng. Tokyo Imp. Univ.*, 1906, t. 4, p. 1, d'après *Analyst.*, 1906, t. 31, p. 335.

clupanodonique. Des recherches récentes (1) portent à croire qu'il existe aussi un acide $C^{22}H^{34}O^2$ possédant 5 liaisons éthyléniques et dont le décabromure $C^{22}H^{34}Br^{10}O^2$ contient sensiblement la même proportion de brome que l'octobromure $C^{18}H^{28}Br^8O^2$.

Acides-alcools. — Les acides-alcools ne sont certainement pas aussi rares dans les corps gras naturels qu'on le croit généralement. Voici la liste des huiles végétales dans lesquels les glycérides de ces acides ont pu être mis en évidence par détermination de leur indice d'acétyle :

Ampellidées	Vitis vinifera, variétés diverses. Vitis riparia. Vigne vierge.
Euphorbiacées	Croton. Hévéa (2). Ricin.
Rosacées	Coing. Prunier de Briançou.
Diverses	Laurier rose. Mafura. Mélampyre. Millet. Noix vomique.

Cette liste est certainement incomplète car il est très rare qu'au cours d'une analyse d'huile on détermine l'indice d'acétyle.

Presque toutes les fois qu'on a constaté qu'une huile possède un indice d'acétyle relativement élevé on a conclu, sans autre preuve, qu'elle contient de l'acide ricinoléique. C'est admettre implicitement qu'il ne peut pas exister d'autre acide-alcool dans les matières grasses.

Je suis parvenu à extraire d'une huile de pépins de raisins un mélange d'acides-alcools qui sont certainement différents de l'acide ricinoléique. La séparation des acides solides a été faite par le procédé des savons de lithium en employant, comme dissolvant, l'alcool à 70°. La solution des savons solubles privée par distillation de la majeure partie de l'alcool laisse déposer en abondance des cristaux nacrés dont on peut très facilement extraire des

(1) *Journ. of Chem. Ind. Tokyo*, 1920, t. 23, p. 272, d'après *Chem. Umschau f. Fett. u. Oele*, 1920, t. 27, p. 229.

(2) L'huile retirée des graines de l'Hevea brasiliensis n'a jamais été signalée comme ayant un indice d'acétyle notable. Nous avons trouvé pour une huile de provenance brésilienne un indice d'acétyle de 61 à 62.

acides liquides très propres et incolores; les eaux-mères fournissent, au contraire, des acides gras assez colorés de consistance visqueuse. Il est possible d'extraire de ce mélange les acides-alcools qui s'y sont concentrés par suite de la grande solubilité de leurs sels de lithium dans l'eau ou dans l'alcool de faible titre. Ces acides sont insolubles dans l'éther de pétrole à condition que ce dissolvant ne contienne pas une trop grande quantité d'autres acides gras.

Il n'existe pas encore de méthode qui permette d'étudier systématiquement les acides gras à fonction alcool.

Certains de ces acides ont été trouvés dans les matières cireuses. L'intéressant travail de MM. Bougault et Bourdier (1) sur les cires des conifères nous a appris à connaître les acides junipérique et sabinique, et leurs curieux produits de condensation, les étholides.

Il existe également des acides alcools dans la lanoline ou cire de suint; mais les matières grasses proprement dites passent, d'une façon générale, pour n'en pas contenir. L'acide ricinoléique n'est certainement pas un composé unique en son genre, l'étude minutieuse des huiles inscrites sur le tableau ci-dessus permettra certainement d'isoler des acides de même nature.

Séparation et identification des glycérides.

Pour connaître plus intimement la composition d'une matière grasse, une dernière question reste à résoudre : Comment les acides dont on est parvenu, non sans peine, à déterminer la présence et la quantité approximative sont-ils associés à la glycérine?

Il arrive très souvent que l'explication la plus simple des phénomènes naturels est celle à laquelle nous songeons en dernier lieu, mais il arrive quelquefois aussi, que l'on donne une explication trop simple à des phénomènes compliqués.

On a cru jusqu'au commencement de ce siècle que les matières grasses étaient constituées par des mélanges en proportions variables de divers triglycérides simples.

Berthelot (2) fut le premier qui tenta d'expliquer la grande variété des corps gras naturels en admettant l'existence de glycérides mixtes, dont il est possible d'imaginer un nombre considé-

(1) *Journ. de Pharm. et de Chim.* (6), 1909, t. 30, p. 16; (7), 1910, t. 1, p. 425.

(2) Berthelot, Chimie organique fondée sur la synthèse. Paris, 1860, vol. 2, p. 33 et suivantes.

rable à partir d'un nombre relativement restreint d'acides gras. Mais cette manière de voir fut considérée comme purement spéculative jusqu'en 1896, époque à laquelle un chimiste allemand, Heise, sépara de deux suifs végétaux exotiques le beurre de M'Kani et le beurre de Kokum l'oléodistéarine qui paraît être le constituant principal de ces deux substances.

D'une manière générale, il est très difficile d'isoler les glycérides à l'état pur. Il arrive bien parfois que l'on peut retirer assez facilement certains glycérides simples; la trimyristine existe en abondance dans le suif végétal d'Ucuhyba, et la trilaurine peut être obtenue à partir de la matière grasse retirée des fèves Pichurim; mais, lorsqu'on se trouve en présence d'un mélange de glycérides mixtes, la tache qui consiste à séparer ces composés les uns des autres présente des difficultés presque insurmontables. La seule méthode applicable est la cristallisation fractionnée. C'est dire que l'on n'a pu songer jusqu'ici à isoler autre chose que des glycérides solides. On utilise des solvants divers : l'acétone, le chloroforme, l'éther, l'alcool, seuls ou associés. Bömer (1), qui s'est adonné à ces sortes de recherches, a exposé dans une série de mémoires bourrés de détails comment il était arrivé à extraire certains glycérides mixtes du suif de bœuf, du suif de mouton et de la graisse de porc.

Il n'est pas de travail plus décevant que celui que doit s'imposer le chimiste dans une semblable étude. Les caractères de pureté considérés comme les plus certains, le point de fusion par exemple perdent une partie de leur valeur parce que la plupart des glycérides présentent la singulière propriété appelée double point de fusion.

Lorsqu'un glycéride passe de l'état liquide à l'état solide, il ne reprend pas aussitôt son point de fusion initial : il fond à une température plus basse et il faut laisser s'écouler un certain temps, 24 heures, parfois plus, pour qu'il retrouve ses propriétés primitives. Les explications que l'on a essayé de donner pour interpréter ce phénomène ne sont pas encore absolument certaines. Pour les uns il faut admettre l'existence de deux formes glycérides, l'une instable, l'autre stable, et l'on serait en présence d'un cas d'isomérie très subtile et n'entrant dans le cadre d'aucune des théories admises jusqu'à ce jour. Pour d'autres la modifica-

(1) *Zeitsch. f. Unters. d. Nahr. u. Genuss*,, 1907, t. **14**, p. 116-196; 1909, t. **17**, p. 396; 1913, t. **25**, p. 321.

tion instable correspondrait à une des phases liquides anisotropes décrites par Wallerant et Jœger.

L'analyse élémentaire elle-même ne permet pas d'identifier les glycérides que l'on a réussi à isoler, d'abord parce que le nombre des isomères est très grand, ensuite parce que les différences entre les pourcentages de carbone et d'hydrogène sont du même ordre de grandeur que les erreurs expérimentales que comporte le procédé d'analyse.

Lors donc qu'on a réussi à isoler après un travail opiniâtre une petite quantité d'un glycéride mixte, il faut en prendre l'indice de saponification, extraire les acides gras et les séparer les uns des autres d'où nouvelle série d'opérations et interminables.

Enfin lorsqu'on sait que l'on a affaire à un glycéride mixte déterminé, il reste à fixer quel est celui des isomères possibles que l'on a entre les mains, seule la synthèse de ces isomères et la comparaison des produits synthétiques avec le produit naturel permettra de tirer des conclusions certaines. Malheureusement on a longtemps employé pour préparer synthétiquement les glycérides mixtes des méthodes brutales, et presque tous les travaux qui ont été faits sur cette question sont entachés d'erreur dans leurs conclusions. Il ressort d'une magistrale étude d'Em. Fischer (1) publiée en 1920, à titre posthume, par ses derniers élèves, que la préparation synthétique des glycérides nécessite des précautions excessivement minutieuses.

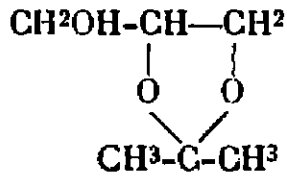
Toutes les réactions d'éthérification doivent être opérées à froid, si l'on veut éviter que des transpositions se produisent; l'action de chlorures d'acides en présence de quinoléine permet d'atteindre ce but. Tous ceux qui ont fait réagir à des températures de 120-130-150° des sels de sodium ou d'argent sur les halohydrines de la glycérine telles que α.α' et α.β-dichlorhydrine par exemple ont affirmé sans preuve que les radicaux acyl venaient occuper la place des éléments halogènes; ils ont presque toujours obtenu des mélanges d'isomères qu'ils décrivent comme des produits de constitution réellement déterminée.

Par une méthode aussi simple qu'élégante, Fischer a réussi à préparer des monoglycérides-α, des diglycérides-α.α' et des triglycérides mixtes de constitution certaine qu'il a obtenus dans un état de très grande pureté.

Pour préparer les monoglycérides-α, Fischer éthérifie à froid

(1) *D. ch. G.*, 1920, t. **53**, p. 1589-1609.

par un chlorure d'acide gras, en présence de quinoléine, l'acétone-glycérine :



L'acétone-glycérine est un composé dans lequel deux des fonctions alcool de la glycérine sont bloquées; la préparation en est facile, on l'obtient en faisant réagir l'acétone contenant 1 0/0 d'HCl sur la glycérine anhydre en présence de SO^4Na^2 sec qui absorbe l'eau dégagée par la réaction. Les recherches de Fischer ont établi que l'acétone ne peut donner de combinaisons semblables qu'avec les α-glycols; par suite la constitution de l'acétone-glycérine est bien celle représentée par la formule ci-dessus.

La fonction alcool primaire restée libre est éthérifiée facilement à froid par simple contact avec les chlorures d'acides purs en présence de quinoléine qui fixe l'acide chlorhydrique qui se dégage. On passe facilement des α-acyl-acétone-glycérines aux monoglycérides-α, car l'acétone est facile à éliminer par l'action ménagée d'HCl concentré, en évitant toute élévation de température au moyen d'un bain d'eau glacée ou d'un mélange réfrigérant.

Fischer a ainsi obtenu dans un état de grande pureté : l'α-monostéarine, l'α-monopalmitine, et l'α-monolaurine. Ces produits peuvent redonner assez facilement les combinaisons acétoniques dont ils proviennent; avec l'isocyanate de phényle, ils donnent des diphénylauréthanes bien cristallisés. Le point de fusion des monoglycérides purs ainsi préparés est toujours plus élevé que tous ceux qui ont été donnés auparavant dans la littérature chimique, parfois même l'écart est très sensible.

Pour l'α-monostéarine, Fischer a constaté qu'elle présente la particularité du double point de fusion et il a été assez heureux pour arriver à saisir d'une manière certaine l'isomère instable dont l'existence était mise en doute. En dissolvant dans l'éther bouillant une petite quantité d'α-monostéarine fondant à 80-81° et en refroidissant brusquement la solution dans un mélange réfrigérant, on obtient un dépôt cristallin, possédant exactement la même composition chimique que le produit initial mais fondant à 75-76°.

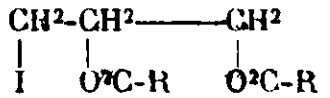
Si l'on redissout les cristaux dans l'éther et qu'on abandonne la solution à l'évaporation lente, on revient à la forme à point de fusion élevé. La preuve expérimentale semble donc faite de l'existence de certains cas d'isomérie fort troublants, qu'aucune des théories actuellement en cours ne permet d'expliquer.

A partir de ces monoglycérides, Fischer a préparé des triglycérides mixtes en éthérifiant par le même procédé (chlorures d'acides et quinoléine) les deux fonctions alcool restées libres ; il a obtenu ainsi l'α-lauro-β.α'-distéarine et l'α-palmito-β.α'-dilaurine.

Ses recherches n'ont pas été limitées aux seuls acides gras : les acides benzoïque et para-nitro-benzoïque, l'acide phosphorique lui ont permis de préparer des dérivés très intéressants de la glycérine. Je n'en parlerai point pour ne pas m'écarter des limites d'un sujet déjà trop vaste.

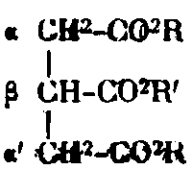
Au cours du même travail, Fischer a préparé également les diglycérides simples α.α' et cela par une méthode qui lui a permis de mettre en évidence les changements intra-moléculaires que subissent les glycérides et d'en tirer parti.

La matière première utilisée pour préparer les diglycérides-α.α' est la mono iodhydrine CHI-CHOH-CHOH couramment préparée en Allemagne sous le nom d'« Alival ». Par éthérification au moyen des chlorures d'acides et de la quinoléine des deux fonctions alcools qui sont libres on prépare d'abord des triglycérides mixtes de l'acide iodhydrique et des acides gras de la forme :



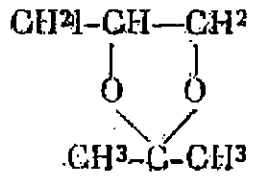
En traitant par le nitrite d'argent on remplace l'atome d'iode par un OH, et l'on devrait obtenir des diglycérides-α.β, on tombe au contraire sur des diglycérides-α.α', car l'éthérification de la fonction alcool régénérée donne des triglycérides qui diffèrent de ceux que l'on obtient en passant par l'acétone-glycérine :

On obtient au contraire :



On ne peut soutenir que le produit initial, l'Alival, est une mono-

iodhydrine-β, car il donne une combinaison acétonique :



que les α-glycols seuls peuvent donner.

La facilité avec laquelle on obtient de cette façon les diglycérides-α.α' donne accès à toute la série des triglycérides mixtes-α.α'-β isomères des triglycérides-α-β.α' que l'on peut préparer à partir de l'acétone-glycérine.

Fischer ne s'est pas attaché à en préparer un grand nombre ; comptant sans doute compléter plus tard ses recherches, il a cependant décrit : l'α.α'-diacétyl-β-stéaryl-glycérine ; l'α.α'-distéaryl-β-acétyl-glycérine.

L'auteur a montré enfin que les monoglycérides eux-mêmes peuvent subir des transformations par migration des restes acyl d'une molécule sur une autre.

Deux molécules d'un monoglycéride peuvent être transformées en une molécule de glycérine et une molécule de diglycéride.

$$2\,C^3H^5(CO^2\text{-}R)(OH)^2 = C^3H^5(OH)^3 + C^3H^5(CO^2R)^2\text{-}OH$$

Cette réaction est favorisée par la présence d'une petite quantité de carbonate de potasse sec qui agit comme catalyseur.

La méthode de synthèse des triglycérides dont les trois groupements acyl seraient différents, reste à trouver : la dernière page de l'œuvre d'Em. Fischer ne sera pas achevée par lui, mais, telle qu'il l'a laissée, elle ne dépare point les autres.

Pouvoir rotatoire des glycérides mixtes.

Au sujet des glycérides mixtes, il se pose une question que je ne puis omettre de vous signaler. C'est celle de leur dissymétrie moléculaire et de leur pouvoir rotatoire.

Les glycérides de la forme $\overset{\alpha}{CH^2}\text{—}\overset{\beta}{CH}\text{—}\overset{\alpha'}{CH^2}$ (RCO² RCO² O²C-R') et d'une manière générale, tous ceux dans lesquels les fonctions alcools primaires α et α' sont éthérifiées par des acides différents, sont des molécules dissymétriques. De semblables composés existent cer-

tainement dans les corps gras naturels dont le plus grand nombre devraient, par suite, être optiquement actifs. Cependant les déviations polarimétriques que donnent les huiles végétales et animales sont toujours très faibles et doivent être attribuées à la petite quantité de cholestérol (1) ou de phytostérol qu'elles contiennent. Lorsque le pouvoir rotatoire est nettement marqué, la raison en est toujours due à l'existence d'un composé dissymétrique particulier, acide ricinoléique, acides chaulmoogrique et hydnocarpique, sésamine.

Faut-il conclure que l'on se trouve en présence d'un cas où la théorie est en défaut ou faut-il admettre que les glycérides dissymétriques naturels sont des racémiques?

Abderhalden et Eichwald (2) ont publié, au cours des années 1914 et 1915, plusieurs mémoires dont le titre « Préparation de glycérides optiquement actifs » est plein de promesses.

La porte d'entrée dans les dérivés *d* et *l* de la glycérine est la dibromopropylamine préparée elle-même à partir de l'allylamine. Cette base est dédoublée par l'acide tartrique en ses constituants droits et gauches. Il faudrait, pour pouvoir suivre les auteurs à travers toutes les transformations qu'ils ont fait subir à ce composé, des développements qui ne peuvent trouver place ici. Je dirai seulement qu'ils ont réussi à préparer un nombre important de dérivés de la glycérine optiquement actifs : *l* et *d*-dibromhydrines et *l* et *d*-monobromhydrines, glycides-*l* et *d*, *l* et *d*-aminopropane-diols, etc. Mais une désagréable surprise est ménagée au lecteur lorsqu'on aborde la question spéciale des glycérides : les pouvoirs rotatoires indiqués par les auteurs sont excessivement faibles; la très grande majorité sont inférieurs à 1° et l'on en trouve de 0°,07, 0°,015, 0°,040, 0°,040, 0°,053, etc., qui correspondent à des mesures de déviations polarimétriques presque nulles. L'impression très nette qui résulte de la lecture de ces chiffres, c'est que les méthodes d'éthérification dont les auteurs on fait usage ont entièrement anéanti le résultat de longs et patients efforts, et qu'il a dû se produire non seulement des racémisations mais aussi des isomérisations plus profondes.

Quand, après avoir lu les publications d'Abderhalden et Eichwald, on lit le dernier travail de Fischer, on a la conviction qu'en employant les méthodes d'éthérification si délicates et si précises

(1) Nous avons adopté pour désigner les alcools du groupe de la cholestérine la terminaison ol qui nous paraît préférable.

(2) *D. ch. G.*, 1914, t. **47**, p. 1856-2880; 1915, t. **48**, p. 1852.

imaginées par ce dernier, on arrivera à peu près sûrement à résoudre le problème de la préparation des glycérides optiquement actifs.

La théorie du carbone assymétrique reste entière, mais nous ignorons toujours pour quelle raison les corps gras naturels ne sont pas optiquement actifs.

Avant de terminer ce qui a trait à l'analyse et à la synthèse des matières grasses, il me reste quelques mots à dire de l'examen des substances insaponifiables, cet examen présente un très grand intérêt au point de vue de la recherche des falsifications des matières grasses d'origine animale avec des produits végétaux.

Toutes les huiles ou graisses, quelle que soit leur origine, contiennent au moins une petite quantité de certaines substances insolubles dans l'eau, et ne se combinant pas avec les alcalis pour donner des savons. J'ai indiqué (page 472) comment on peut les extraire. Parmi ces composés les plus importants sont des alcools cycliques de poids moléculaire élevé qu'on a groupés sous le nom générique de stérols.

Les huiles et graisses animales contiennent du cholestérol, les huiles et graisses végétales contiennent divers stérols, les phytostérols, dont la parenté chimique avec le cholestérol n'est pas douteuse, mais dont certaines propriétés sont différentes.

Pour séparer les stérols des autres composés insaponifiables qui les accompagnent (carbures d'hydrogène ou autres), nous possédons une méthode excellente due à Windaus (1) et basée sur l'emploi d'une substance retirée des feuilles de digitale, la digitonine ; elle appartient au groupe chimique des saponines.

La digitonine possède la curieuse propriété de donner, avec les alcools de poids moléculaire élevé, des combinaisons insolubles dans divers dissolvants organiques.

Si l'on traite par l'alcool bouillant la matière insaponifiable retirée d'un corps gras, et si l'on ajoute à la solution filtrée une solution alcoolique de digitonine, les stérols sont précipités sous forme de combinaisons moléculaires faciles à séparer. Ces combinaisons sont peu stables ; au contact du xylène bouillant, elles se dissocient, le stérol passe en dissolution, tandis que la digitonine reste insoluble. Elle peut être récupérée et en principe, une quantité donnée de ce composé peut servir un nombre infini de fois.

La seule difficulté est de se procurer la digitonine qui est un

(1) *Zeit. physiol. Ch.*, 1910, t. 65, p. 111.

produit très rare dans le commerce. D'après Panzer, sa préparation serait facile (1). On épuise des feuilles de digitale par l'alcool à 50°, et l'on ajoute à la teinture obtenue, une solution alcoolique de cholestérol, la digitonine est précipitée. On peut de la sorte, en y consacrant le temps nécessaire, extraire soi-même la quantité de digitonine dont on a besoin.

Lorsqu'on abandonne à l'évaporation spontanée une solution alcoolique de cholestérol, il se dépose sous la forme de cristaux qui présentent sous le microscope la forme de tablettes rhombiques.

Le physostérol que l'on rencontre le plus fréquemment dans les matières grasses porta le nom de sitostérol. Lorsqu'on abandonne à l'évaporation spontanée une solution alcoolique de sitostérol, il se dépose des cristaux qui présentent sous le microscope la forme de tablettes hexagonales.

Lorsque le cholestérol est mélangé de quelques centièmes seulement de sitostérol, il perd ses caractères propres et se laisse, pourrait-on dire, imposer ceux du sitostérol. Une solution alcoolique d'un semblable mélange laisse déposer des cristaux de forme un peu brouillée mais dont l'apparence est celle du sitostérol.

Un autre essai est basé sur la détermination du point de fusion des acétates de cholestéryle et de sitostéryle. L'acétate de cholestéryle fond à 113°, l'acétate de sitostéryle fond à 127°. Pour une addition de 10 0/0 de sitostérol le point de fusion du mélange d'acétates est déjà de 118°, et lorsque le mélange contient parties égales de l'un et de l'autre alcool, c'est le point de fusion de l'acétate du sitostérol (127°) que l'on observe.

Il résulte de là qu'il est facile de déceler la présence d'une petite quantité d'un produit végétal dans un produit animal, quelques centièmes d'huile de coton dans du saindoux ou de beurre de coco dans du beurre de vache par exemple.

Cette intéressante méthode est due aux patientes recherches du chimiste allemand Bömer (2).

Mais le problème inverse qui consisterait à déceler une petite quantité d'huile ou graisse animale dans un produit végétal n'a pas encore pu être résolu.

La réaction des stérols et l'indice d'iode sont les bases de la classification des matières grasses.

(1) *Zeit physiol. Chem.*, 1912, t. 78, p. 415.

(2) *Zeit. f. Unters. d. Nahr. u. Genussm.*, 1901, t. 4, p. 867 ; 1902, t. 5, p. 1018.

La première permet de distinguer deux grands groupes : le groupe végétal et le groupe animal. On subdivise le deuxième groupe en un sous-groupe terrestre et en un sous-groupe marin.

Dans chacune de ces trois classes, la grandeur de l'indice d'iode permer de créer des subdivisions.

DEUXIÈME PARTIE

Les principes constituants des matières grasses.

MATIÈRES SAPONIFIABLES

(Acides gras).

Les acides gras saturés.

Acide saturés à chaîne normale. —Les acides saturés constituent le groupe le plus important des acides gras. Ce sont eux qui ont été reconnus les premiers, et nous avons vu dans la première partie de cette conférence que la découverte des principaux représentants de ce groupe d'acides avait immortalisé le nom de Chevreul.

Leur histoire chimique est trop connue pour qu'il soit nécessaire d'insister longuement sur eux. Je n'ai cependant pas pu résister au plaisir de vous exposer sur ce tableau (p. 488) la liste de ces acides.

Leur ensemble constitue à n'en pas douter la plus belle série homologue que l'on ait retirée des produits naturels; il n'en existe pas non plus qui ait été mieux étudiée.

Vous pouvez voir que les acides possédant un nombre pair d'atomes de carbone depuis C^4 jusqu'à C^{24} sont au complet.

L'alignement serait parfait si deux représentants du groupe, l'acide phocénique et l'acide daturique ne venaient en rompre l'harmonie.

Les chimistes allemands ont refusé jusqu'à ces dernières années d'admettre l'existence de l'acide daturique que M. E. Gérard avait découvert en 1891 (1) dans l'huile de graines de datura. Heintz (2) avait montré en 1857 que l'acide margarique auquel il avait tout d'abord donné la formule $C^{34}H^{34}O^4$ (d'après la notation de l'époque), est un mélange d'acide stéarique et d'acide palmitique; à la suite

(1) Thèses de l'Ecole sup. de pharm. de Paris 1891. *Ann. chim. phys.* (7), 1892, t. 27, p. 549.

(2) Poggendorf's, *Ann. Chem.*, 1857, t. 102, p. 257.

de ses recherches il s'était cru autorisé à conclure qu'il n'existe dans les produits naturels aucun acide gras possédant un nombre impair d'atomes de carbone dans leur molécule.

Acides gras saturés.

	Noms.	Formules.	F.
Acides butyreux	* Butyrique	$C^4H^8O^2$	— 6°,5
	Phocénique (valérianique)	$C^5H^{10}O^2$	
	Caproïque	$C^6H^{12}O^2$	+ 8°
	Caprylique	$C^8H^{16}O^2$	+ 16°,5
	Caprique	$C^{10}H^{20}O^2$	+ 31°,4
Acides gras proprement dits	Laurique	$C^{12}H^{24}O^2$	+ 43°,1
	Myristique	$C^{14}H^{28}O^2$	+ 53°,6
	Palmitique	$C^{16}H^{32}O^2$	+ 62°,6
	Daturique	$C^{17}H^{34}O^2$	+ 59°,9
	Stéarique	$C^{18}H^{36}O^2$	+ 69°,3
	Arachidique	$C^{20}H^{40}O^2$	+ 77°,0
	Béhénique	$C^{22}H^{44}O^2$	+ 83°,0
Acides cireux	Carnaubique	$C^{24}H^{48}O^2$	+ 73°-74°
	Lignocérique	$C^{24}H^{48}O^2$	+ 80°,5
	Cérotique	$C^{27}H^{54}O^2$	+ 82° (Gascar)
	Mélissique	$C^{31}H^{62}O^2$	+ 90° (id.)
	Laccéroïque	$C^{32}H^{64}O^2$	+ 95° (id.)

Il a bien fallu se rendre a l'évidence, l'acide daturique existe. Deux chimistes autrichiens, Meyer et Beer (1), l'ont retrouvé dans la graisse de grains de café ; ils ont ensuite refait le travail de M. Gérard, et ont dû reconnaître qu'il n'y a rien à y reprendre.

Il résulte toutefois des recherches des deux auteurs autrichiens que cet acide est identique à l'acide heptadécanoïque de synthèse. M. Gérard avait trouvé un point de fusion un peu trop bas et n'avait pas osé affirmer cette identité. Il est assez piquant de rappeler que c'est la méthode même qui avait servi à Heintz à démontrer que son acide margarique était un mélange, qui a permis d'isoler l'acide daturique. Pour tous ceux qui ont pris la peine de lire le mémoire de M. Gérard et qui savent avec quel soin méticuleux on travaillait dans le laboratoire de Jungfleisch, l'issue de la controverse soulevée au sujet de l'acide daturique ne pouvait faire aucun doute.

(3) *Mon. f. Ch.*, 1910, t. 31, p. 1239 ; 1912, t. 33, p. 311-362.

Il existe uu autre acide qui gênait beaucoup ceux qui admettent la théorie de Heintz : c'est l'acide phocénique de Chevreul, que nous avons laissé débaptiser sans raison et qui s'appelle aujourd'hui acide valérianique.

L'existence de cet acide dans l'huile de dauphin et dans l'huile de marsouin a été mise en doute par les auteurs étrangers et l'on donne même à entendre (1) que Chevreul pourrait bien avoir pris un mélange d'acide butyrique et d'acide caproïque pour un acide particulier. Ces suppositions sont fort peu aimables pour Chevreul qui n'a pas commis pareille faute en étudiant les acides gras du beurre où l'on rencontre justement de l'acide butyrique et de l'acide caproïque, d'ailleurs les recherches postérieurement faites sur l'huile de dauphin et sur l'huile de marsouin ont toujours confirmé l'existence de l'acide phocénique (2).

Les acides gras saturés sont des composés qu'on a pu obtenir très purs et dont les propriétés sont parfaitement connues.

La découverte d'un nombre important d'entre eux remonte à plus d'un siècle et leur étude a intéressé un grand nombre de chimistes.

Vous pouvez voir que leur point de fusion croit d'une manière assez régulière jusqu'au terme en C^{24}. On peut les diviser en acides butyreux, acides gras proprement dits et acides cireux. Les acides laurique, myristique et palmitique et stéarique sont certainement les termes les plus importants. L'acide arachidique et l'acide béhénique sont beaucoup plus rares.

Quant aux termes de condensation plus élevés on les rencontre plus rarement encore dans les matières grasses, et le nom d'acide cireux leur convient certainement mieux que celui d'acide gras. La constitution d'un certain nombre d'entre eux n'est pas encore établie d'une façon certaine. Si l'on en juge par leur point de fusion, il en est qui ne doivent pas être des acides à chaîne normale.

Leur étude a fait l'objet d'un travail très soigné de M. Gascar (3), tous ceux que cette question intéresse le liront avec profit.

Je signale que les acides à nombre impair d'atomes de carbone présentent la curieuse propriété de fondre à une température plus basse que leur homologue immédiatement inférieur, de telle sorte que la représentation graphique obtenue en portant

(1) Lewkowitsch, *Chemical Technology and Analysis of Oils Fats and Waxes*, 5e édition anglaise (2), 1913, p. 152.

(2) Voir Allen, *Commercial organic Analysis*, 4e édition, vol. II, p. 230.

(3) Thèses de la Faculté des sciences. Paris 1920.

les points de fusion en ordonnée et les poids moléculaires en abscisse donne une courbe en zigzags (1).

Exemple :

	F.		F.
Acide laurique C^{12}.....	43°6	Acide tridécanoïque C^{13}....	40
— myristique C^{14}.....	54	— pentadécanoïque C^{15}.	51
— palmitique C^{16}.....	62	— daturique C^{17}.....	59,5
— stéarique C^{18}.....	69,2	— nonadécanoïque C^{19}.	66,5

Acides gras saturés à chaîne arborescente. — Jusqu'à ces derniers temps on avait considéré l'acide phocénique (valérianique) comme constituant une exception sans importance parmi les acides gras saturés. Un certain nombre de faits nouveaux doivent faire admettre que les acides qui existent dans les produits naturels ne sont pas tous des acides à chaîne normale. Pour certains auteurs l'acide isobutylacétique $(CH^3)^2CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO^2H$ existerait dans quelques graisses de palmiers (2) et aurait été confondu avec l'acide caproïque. Un acide isomyristique a été retiré d'une essence de pélargonium des Indes (3), mais le fait le plus probant est l'existence certaine d'un ou plusieurs acides isopalmitiques.

Un chimiste japonais Kawasy (4) et plusieurs collaborateurs ont découvert récemment, dans l'huile de chrysalides de vers à soie, un acide $C^{16}H^{32}O^2$, qui fond à 57-58°. D'autre part, Tsujimoto (5) a montré qu'un acide non saturé, qui existe dans l'huile de cachalot, l'acide physétoléique $C^{16}H^{30}O^2$, donne par hydrogénation un acide $C^{16}H^{32}O^2$, dont le point de fusion est 56°. On a trouvé également un acide isopalmitique dans le cerveau de l'homme (6) ; enfin on en a obtenu un autre, qui n'a pas été retiré d'une matière grasse, mais qui provient de l'oxydation ménagée de certaines paraffines (7).

Transformation des carbures saturés des pétroles en acides gras. — Ceci m'amène à vous parler d'un problème technique.

(1) Baeyer, *D. ch. G.*, 1877, t. **10**, p. 1286.

(2) Voir Ubbelohde, *Chem. An. Gewinnung der Oele, Fett.*, etc., 1908, t. 1, p. 40.

(3) Flatau et Labbé, *C. R.*, 1898, t. **126**, p. 1876.

(4) *Journ. Soc. chem. Ind.*, 1921, t. **40**, p. 664 A.

(5) *Journ. chem. Ind. Japan*, t. **24**, d'après *Chem. Umschau f. Fett. Oele*, etc., 1921, t. **28**, p. 71.

(6) Ch. Gery, *Biochem. Journ.*, 1912, t. **7**, p. 148 ; *Chem. Zentralbl.*, 1913, t. **2**, p. 1811.

(7) Les Matières grasses, 1920, t. **13**, p. 5561 ; Bergmann, *Zeit. f. angew. chem.*, 1918, t. **31**, p. 69.

d'un intérêt pratique considérable, dont l'étude avait fait avant la guerre l'objet d'un certain nombre de recherches infructueuses, et dont la solution semble bien près d'être atteinte. Il s'agit de la transformation des carbures d'hydrogène du pétrole en acides gras.

Pendant la guerre, les Allemands, qui ont cruellement souffert de la disette des matières grasses, ont étudié cette question avec l'opiniâtreté et la patience qu'ils savent apporter dans leurs travaux : ils l'avaient presque résolue lorsque survint l'armistice. Ils avaient réussi à obtenir dans des conditions de travail et de rendement assez favorables des acides gras à partir des paraffines ; ces acides combinés au glycol éthylénique donnent des pseudo-graisses, qui avaient été essayées déjà pour l'alimentation des animaux et pour celle des prisonniers !

Les publications qui ont paru ces temps derniers concernant l'oxydation de paraffines et leur transformation en acides gras sont assez nombreuses, mais elles sont le plus souvent peu explicites.

La réputation de grande inertie chimique des paraffines n'est que partiellement méritée : elle a beaucoup retardé les chercheurs.

On s'est adressé tout d'abord à des réactifs violents, tels que l'ozone, et le peroxyde d'azote. Le premier n'a pas donné des résultats encourageants, le second peut conduire au résultat cherché, mais il est préférable de s'adresser tout simplement à l'oxygène ou même à l'air atmosphérique.

Kelber (1) fait passer un courant d'air dans de la paraffine ou dans de l'huile minérale appelée distillat de vaseline chauffée à 150-160°. L'oxydation des hydrocarbures dégage de la chaleur, on s'arrange pour empêcher la température de dépasser la limite convenable, en refroidissant la masse au moyen d'un serpentin d'eau froide. Il se dégage de l'anhydride carbonique en même temps qu'il distille de l'eau, entraînant avec elle des produits acides que l'on condense.

L'opération dure 7 à 8 heures. Il reste comme résidu une huile jaune qui représente 90 à 100 0/0 de la matière première mise en œuvre. Ce produit est agité avec une solution de soude qui en dissout les 3/4, parfois plus ; on sépare l'insaponifiable et déplace les acides gras par un acide minéral. L'insaponifiable contient des produits d'oxydation inférieure alcools et cétones qui n'ont pas encore été étudiés.

Dans les produits passés à la distillation, Kelber a trouvé les

(1) *D. ch. G.*, 1920, t. 53, p. 66, 1567.

acides formique, acétique, propionique, butyrique, valérique et caprique.

Parmi les produits restés dans la cornue, l'auteur a identifié les acides suivants : caprique, laurique, myristique, palmitique, heptadécylique, stéarique et arachidique.

Franck (1) opère l'oxydation sous pression au moyen de l'oxygène dans un autoclave en un métal capable de résister à l'action érosive de ce gaz à la température où l'on opère. Les résultats qu'il obtient sont à peu près les mêmes, tant en ce qui concerne les rendements que les acides obtenus.

Il signale cependant qu'il a retiré du mélange des acides gras un acide isopalmitique.

Il va sans dire que ces résultats ont donné lieu à de nombreuses prises de brevets.

En obligeant nos adversaires à suppléer par tous les moyens à la pénurie des matières grasses, la guerre aura eu cette conséquence bien imprévue de permettre aux producteurs de pétrole, de réaliser une de leurs ambitions les plus chères dans un avenir beaucoup plus proche qu'ils n'auraient jamais osé l'espérer.

Acides gras non saturés. — Le nombre et la diversité des acides gras non saturés, que les théories actuelles permettent de prévoir, est presque infini. Prenons un exemple : l'acide stéarique $C^{18}H^{36}O^2$, il peut donner 16 acides monoéthyléniques, isomères de position, auxquels s'ajoutent 15 stéréoisomères (élaïdiques) soit au total 31 acides. L'acide arachidique en donnerait 35, l'acide béhénique 39. Si l'on voulait maintenant examiner les isomères diéthyléniques et polyéthyléniques, qu'il est possible de prévoir, on tomberait dans une diversité encore plus grande. Heureusement pour les chimistes, la nature ne paraît avoir réalisé qu'un très petit nombre de ces composés.

On distingue parmi eux des acides monoéthyléniques, diéthyléniques, triéthyléniques et polyéthyléniques, il existe même un acide acétylénique : l'acide taririque.

Acides monoéthyléniques. — Le groupe des acides monoéthyléniques appelé aussi groupe oléique est celui qui possède le plus grand nombre de représentants.

Je rappelle pour mémoire qu'ils correspondent à la formule générale $C^nH^{2n-2}O^2$. Il n'existe d'ailleurs qu'un seul acide

(1) *Chem. Zeit.*, 1920, t. 44, p. 309.

(2) Pour renseignements complémentaires sur cette intéressante question, voir : Gault et Boisselet, *Matières grasses*, 1922, t. 14, p. 6077.

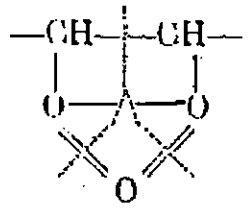
correspondant au nombrexu groupe des acides volatils saturés : c'est l'acide tiglique; encore y a-t-il lieu de faire des réserves à son sujet.

D'après un travail de Bœhm (1), publié en 1915, l'acide tiglique ne fait point partie de l'huile de croton elle-même ; il proviendrait d'une matière résineuse entraînée comme impureté et qui communique à l'huile des propriétés rubéfiantes.

La série des acides monoéthyléniques commencerait donc avec les acides en C^{16}. Ceux-ci sont d'ailleurs encore bien mal connus et il n'est pas certain que tous ceux qui ont été décrits aient une individualité propre.

Mais avant de vous parler d'eux, je rappellerai brièvement comment on détermine la place occupée par les liaisons éthyléniques dans les composés non saturés.

Détermination de l'emplacement des liaisons éthyléniques.

1 Liebermann-Baruch.	2 Jegorow.	3 Harries.
—CH=CH—	—CH=CH—	—CH=CH—
—CHBr-CHBr—	—CH(ONO)—CH(NO^3)— α	
—C≡C—	—CH(NO^2)—CH(ONO)— β	
—CO-CH^2—		
—C=(NOH)CH^2—		—CHO + CHO—
—CO-NH-CH^2— α	—CH(OH)—CH(NO^2)— α	
—NH-CO-CH^2— β	—CH(NO^2)—CH(OH)— β	
—COOH + NH^2-CH^2... α	—CO^2H + NO^2-CH^2... α	
—NH^2 + CO^2H-CH^2— β	—CH^2-NO^2 + CO^2H... β	

1° La méthode la plus ancienne est due à Baruch (2) ; elle remonte à 1894. Elle consiste à fixer 2 atomes de brome sur la liaison éthylénique, on passe de là au composé acétylénique

(1) *Arch. d. Pharm.*, 1915, t. 253, p. 574.
(2) *D. ch. G.*, 1894, t. 27, p. 172.

correspondant ; par hydratation au moyen de l'acide sulfurique, on transforme la fonction acétylénique en une fonction cétone.

L'oxime de cette cétone subit la transposition de Beckmann comportant rupture de la chaîne carbonée à l'endroit même où se trouvait primitivement la double liaison ; l'examen des composés provenant de cette dislocation (amine, acide bibasique, amino-acide, acide monobasique) permet de connaître d'une façon précise la place du point de rupture.

Une autre méthode plus récente est due au chimiste russe Jegorow (1). Cet auteur a montré que le peroxyde d'azote N^2O^4 donne avec les composés éthyléniques des produits d'addition correspondant à la fixation d'une molécule de N^2O^4 sur chaque liaison éthylénique. Il donne à ces combinaisons la formule de constitution suivante :

$$\overset{\alpha}{R\text{-}CH}\text{——}\overset{\alpha}{CH}\text{-}(CH^2)^n\text{-}CO^2H \quad \text{et} \quad \overset{\beta}{R\text{-}CH}\text{——}\overset{\beta}{CH}\text{-}(CH^2)^nCO^2H$$

$$\begin{array}{cc} | & | \\ ONO & NO^2 \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{cc} | & | \\ NO^2 & ONO \end{array}$$

sous l'action de l'eau (l'humidité de l'air suffit), il se dégage de l'acide nitreux, et il reste un acide-alcool nitré.

Si l'on chauffe ces composés en tube scellé à la température de 130-140° avec de l'acide chlorhydrique concentré, l'acide nitreux dégagé oxyde l'atome de carbone qui porte la fonction alcool, il y a rupture de la molécule à ce point, le composé α est scindé en un acide nitré, et un acide monobasique, le composé β en un carbure nitré et un acide bibasique ; les composés nitrés sont très faciles à réduire en composés aminés ; l'identification des produits de dédoublement permet de déterminer l'endroit où la rupture s'est produite.

Mais la méthode de choix est incontestablement celle des ozonides qui est une application des belles découvertes d'Harries (2).

Les composés éthyléniques peuvent fixer l'ozone en donnant des produits d'addition particuliers ou ozonides. Leur préparation est facile, mais elle nécessite de grandes précautions car ces composés sont explosifs.

Les ozonides sont facilement décomposés par l'eau, il y a scission moléculaire à l'endroit où se trouve fixé l'ozone ; chacun

(1) *Journ. Soc. phys. et chim. russe*, 1903, t. **85**, p. 973 ; *Journ. f. prakt. Chem.*, 1912, t. **86**, p. 521.

(2) *Lieb. Ann.*, 1905, t. **343**, p. 311.

des deux atomes de carbone primitivement liés par une liaison éthylénique emporte avec lui un atome d'oxygène et l'on obtient en définitive un aldéhyde et un acide-aldéhyde, faciles à transformer en acide d'une part et en acide bibasique d'autre part :

$$CH^3(CH^2)^nCH{=}CH{-}(CH^2)^{n'}CO^2H \rightarrow CH^3{-}(CH^2)^n{-}COOH + CO^2H{-}(CH^2)^{n'}{-}CO^2H$$

Cette méthode a déjà rendu de grands services dans l'étude des acides gras non saturés. Grâce à elle, nous connaissons aujourd'hui d'une façon certaine la constitution de plusieurs d'entre eux : acide élœostéarique (1) et linolénique (2) ; elle a permis également de confirmer celle de l'acide oléique (3) et de l'acide ricinoléique (4).

Il existe bien d'autres méthodes d'oxydation permettant de scinder les acides éthyléniques en plusieurs fragments, mais elles sont brutales et provoquent très souvent des modifications moléculaires de telle sorte que l'on ne peut tirer aucune conclusion valable de l'examen des produits obtenus. L'acide oléique, par exemple, dont la liaison éthylénique est fixée entre les atomes de carbone 9 et 10 donne par oxydation avec le permanganate de potasse des quantités importantes d'acide oxalique qui devraient faire conclure à l'existence d'une double liaison entre les atomes de carbone 2 et 3 : au contraire, l'oxydation par l'acide chromique en milieu acétique donne de l'acide valérique et de l'acide undécaméthylène-dicarbonique, ces données feraient admettre que l'acide oléique est un acide 13-14 éthylénique.

Ces quelques exemples montrent combien l'étude de ces molécules, pourtant simples, présente de difficultés.

La façon dont les acides éthyléniques fixent le chlorure d'iode et le bromure d'iode peut aussi fournir des renseignements utiles. Je vous ai parlé précédemment de la méthode d'analyse dite « indice d'iode » dont l'importance est si grande dans l'analyse des matières grasses. Ce serait une erreur de croire que les indications que l'on obtient par la détermination de l'indice d'iode ont toujours une valeur absolue. La place occupée par une liaison éthylénique dans la molécule d'un acide gras peut avoir une grande influence sur sa capacité d'addition vis-à-vis des éléments

(1) Majuma, *D. ch. G.*, 1909, t. 42, p. 674.
(2) Erdmann, Bedford et Hasse, *D. ch. G.*, 1909, t. 42, p. 1834.
(3) Molinari et Soncini, *D. ch. G.*, 1906, t. 39, p. 2785.
(4) Haller et Brochet, *C. R.*, 1910, t. 150, p. 496.

halogènes. Les recherches de Ponzio et Gastaldi (1) ont montré que l'acide crotonique ne fixe pas la quantité de chlorure d'iode que fait prévoir la théorie. Il en est de même de l'acide oléique 2-3 dont la liaison éthylénique est voisine du carboxyle. Il est vrai que les acides de cette forme ne paraissent guère exister dans les matières grasses, nous verrons dans un instant que tous les acides polyéthyléniques connus ont au contraire leurs liaisons éthyléniques accumulées dans la partie de la chaîne carbonée la plus éloignée de la fonction acide. Il y a lieu cependant d'être circonspect : Paal et Oelm (2) ont constaté en étudiant les lécithines que certaines d'entre elles fixaient une quantité d'hydrogène supérieure à celle qui correspondait à leur indice d'iode. Il est probable que si le même procédé d'investigation était appliqué systématiquement aux matières grasses, il ferait découvrir des anomalies du même genre.

On doit prévoir que la détermination de ce que l'on pourrait appeler l'indice d'hydruration viendra compléter un jour les méthodes générales d'examen dont je vous ai précédemment parlé. Déjà des appareils de laboratoire existent qui pourraient facilement être modifiés pour pratiquer des essais quantitatifs.

Je n'aurai pas l'occasion de vous entretenir longuement de l'hydrogénation des huiles au point de vue industriel, je me bornerai à vous dire quelques mots à ce sujet.

La première application originale de ce procédé est due au chimiste allemand Normann (3) qui montra le premier que le nickel réduit peut conserver ses propriétés de catalyseur lorsqu'il est mis en contact avec un composé organique pris à l'état liquide, mais qu'il est nécessaire de renouveler sans cesse les surfaces de contact par agitation continue ou mieux encore par pulvérisation du mélange dans une atmosphère d'hydrogène. Cette découverte fondamentale est la base de tous les brevets qui ont suivi celui de la firme Leprince et Sweke, pour le compte de laquelle travaillait Normann.

Je n'insiste pas davantage sur cette question ; une revue très complète en a été faite par M. M. Fréjacque dans le journal « Chimie et Industrie » (4).

Au point de vue pratique, l'intérêt qui s'attache à transformer

(1) *Gazz. chim. ital.*, 1912 (2), t. 42, p. 92.

(2) *D. ch. G.*, 1913, t. 46, p. 1297.

(3) Brevet allemand Leprince et Sweke, n° 141029, 1902. D'après Sabatier, « La catalyse en Chimie organique », 1re édition, p. 126, Paris, 1913.

(4) *Chimie et Industrie*, 1920, t. 7, p. 443.

les acides gras non saturés liquides en acides saturés solides n'est pas aussi grand qu'il y a 40 ou 50 ans. A cette époque l'industrie bien française de la stéarinerie était à son apogée, la bougie était universellement employée pour l'éclairage et l'oléine constituait un sous-produit abondant qui trouvait difficilement preneur. Actuellement la stéarinerie est une industrie sur son déclin ; les pays civilisés, ceux où la population est dense et qui seraient les plus gros consommateurs, usent aujourd'hui de moyens d'éclairage plus perfectionnés.

D'autre part l'oléine a trouvé des débouchés dans l'industrie des produits lubrifiants (graisses consistantes, huiles de graissage), elle est également utilisée en quantité importante par l'industrie du tissage de la laine, dans l'opération de l'ensimage, qui consiste à imprégner, avant le tissage, les fils de laine avec un mélange d'oléine et d'huile minérale qu'on élimine ensuite par un lavage à l'eau ammoniacale mélangée de terre à foulon. Il en résulte que l'écart entre les cours commerciaux de la stéarine et de l'oléine n'est plus très grand, de telle sorte que le profit qui résulte de la transformation de la seconde en la première est très limité.

L'industrie de la savonnerie peut évidemment tirer très utilement parti des huiles durcies, mais il faut se souvenir que l'art du savonnier consiste à mélanger habilement les diverses matières grasses naturelles qu'il trouve sur le marché, pour obtenir un savon de consistance convenable. Le durcissement de certaines huiles présente pour lui un intérêt certain, mais cet intérêt n'est pas essentiel. Est-ce à dire que la solution d'un problème qui présentait autrefois un intérêt considérable est arrivée trop tard?

Cela serait, s'il n'existait pas toute une catégorie de matières grasses que leurs propriétés organoleptiques, leur odeur notamment, avaient fait écarter de tous les usages nobles. Les huiles d'animaux marins n'étaient utilisables ni pour la savonnerie ni pour l'alimentation, parce que les acides polyéthyléniques qu'elles contiennent leur communiquent une odeur *sui generis*. Le seul domaine qui leur était réservé est celui de l'industrie des cuirs et peaux (tannage à l'huile et corroyage) et le graissage des machines.

L'hydrogénation transforme ces huiles en matières grasses solides qui ont perdu l'odeur du poisson. Du coup elles conquièrent leurs titres de noblesse : la savonnerie les accueille, mieux encore l'industrie de la margarine, dont le développement va sans cesse en croissant, en tire avantageusement parti.

MM. Sabatier et Senderens étaient loin de penser qu'ils préparaient une telle révolution lorsqu'ils poursuivaient patiemment leurs premières recherches sur l'hydrogénation catalytique en présence du nickel et du cuivre réduits. Les armateurs de pêche, que la découverte de nos savants compatriotes est en train d'enrichir, songent-ils quelquefois à eux? Ne pensent-ils pas comme beaucoup que les recherches de laboratoire sont inutiles et ne conviennent qu'aux hommes dénués de sens pratique?

Au point de vue chimique, l'hydrogénation des huiles d'animaux marins a permis d'acquérir quelques notions nouvelles sur la composition de ces substances. On a pu retirer de l'huile de baleine durcie des acides saturés qui n'existent pas dans l'huile primitive. Leur grandeur moléculaire nous révèle l'existence d'acides polyéthyléniques encore inconnus. On y trouve en effet des quantités importantes d'acide béhénique $C^{22}H^{44}O^2$ et d'acide arachidique $C^{20}H^{40}O^2$ qui proviennent de l'hydrogénation des acides non saturés; vous savez quelles difficultés présente la séparation de ces derniers composés, mais savoir qu'ils existent et connaître leur poids moléculaire n'est-ce pas déjà avoir résolu une partie du problème?

La liste des acides monoéthyléniques commence avec les acides en C^{16}. Je signalerai cependant qu'un chimiste japonais, Jwamato (1), vient de décrire tout récemment un acide de formule $C^{18}H^{32}O^2$ qu'il a retiré d'une huile végétale utilisée par les dames coréennes pour les soins de leur chevelure (huile de Lindera Ostiroba).

On connaît 4 acides de formule $C^{16}H^{32}O^2$: deux sont d'origine végétale, et deux d'origine animale marine.

Les acides d'origine végétale sont l'*acide hypogéique* (2) *et l'acide lycopodique*.. Le premier a fait l'objet d'un assez grand nombre de recherches parce que sa présence a été signalée dans un produit de grande consommation (l'huile d'arachide). Son existence, affirmée par les uns, niée par les autres, parait cependant certaine, car on ne saurait tirer aucune conclusion du fait que certaines huiles n'en contiennent pas.

L'Arachis hypogœa est cultivée en divers pays et possède un nombre suffisant de variétés pour expliquer ces divergences.

L'acide hypogéique a été décrit comme un acide éthylénique-7.8, mais sa constitution n'est pas encore établie d'une façon

(1) *Journ. Soc. Chem. Ind.*, t. 40, p. 856 A.
(2) Gössmann et Schewen, *Lieb. Ann.*, 1855, t. 94, p. 230.

certaine. C'est un acide solide, il fond à 33°, le peroxyde d'azote le transforme en un stéréoisomère : l'acide gaïdique fondant à 39°.

L'acide *lycopodique* (1) dont le nom indique suffisamment l'origine, est liquide à la température ordinaire, on ne connaît pas encore grand'chose sur sa constitution; les quelques données que l'on possède permettent de croire qu'il n'est pas un acide à chaîne normale.

Il en est de même de l'*acide physétoléique* que l'on a retiré de la cire liquide contenue dans la cavité cranienne de cachalot.

Un quatrième représentant des acides $C^{16}H^{30}O^2$ a été découvert par le chimiste norvégien Bull dans l'huile de foie de morue qui en contient environ 6 0/0 de son poids.

L'auteur a négligé tout d'abord de lui donner un nom; on l'a désigné quelquefois sous le nom d'acide de Bull, Lewkowitsch (2) l'appelle acide palmitoléique; Bull s'est décidé dernièrement à le baptiser et l'a appelé *acide zoomarinique* (3). Toutes ces appellations compliquent beaucoup les recherches bibliographiques.

Parmi les acides de formule $C^{18}H^{36}O^2$, le plus important, l'acide oléique, est trop connu pour qu'il soit nécessaire d'insister longuement sur lui. Sa formule de constitution :

$$CH^3\text{-}(CH^2)^7\text{-}CH{=}CH\text{-}(CH^2)^7\text{-}COOH$$

ne laisse aucun doute. Toutes les méthodes qui permettent de déterminer la place d'une liaison éthylénique ont été essayées sur lui et ont donné des résultats concordants.

Je ne parlerai pas non plus de son isomère stéréochimique : l'acide élaïdique dont la découverte est déjà fort ancienne.

Je vous disais il y a quelques instants que l'on peut prévoir l'existence de 16 acides monoéthyléniques dérivant de l'acide stéarique et de 15 acides stéréoisomères des premiers. Un certain nombre de ces acides sont connus. Les uns ont été rencontrés dans des produits naturels, les autres ont été préparés par synthèse.

On convient généralement pour désigner les divers acides de commencer le numérotage des atomes de carbone de la chaîne stéarique par le carboxyle.

(1) Rather, *Arch. d. Pharm.*, 1908, t. 246, p. 699.

(2) *Chemical Technology and Analysis of Oils, etc.*, 5e édition anglaise, p. 177.

(3) *B. ch. G.*, 1906, t. 39, p. 3570; *Chem. Umschau f. Fette Oele etc.*, 1922, t. 29, p. 54.

Les acides isomères de position de l'acide oléique qu'on a rencontrés dans la nature sont au nombre de 4, on en a préparé synthétiquement 6 autres, soit en tout 11 acides pour lesquels 3 stéréoisomères élaïdiques seulement ont pu être obtenus. Il est à noter que l'acide élaïdique 8-9 a pu être isolé par Arnaud et Posternak (1) alors que l'isomère oléique n'a pu encore être saisi.

Le plus intéressant des acides isomères de l'acide oléique est certainement l'acide 6-7 oléique ou *pétrosélinique*. Il a été retiré de l'huile fixe des fruits du persil (appelés graines de persil dans le langage courant) par von Gerichten et Kohler (2). Il fond à 33°, sa constitution est parfaitement établie : l'oxydation par l'ozone donne de l'acide laurique et de l'acide adipique; par bromuration et traitement ultérieur du dérivé bromé par la potasse alcoolique, il donne l'acide 6-7 stéarolique, identique avec l'acide taririque trouvé par Arnaud dans l'huile des graines de Picramnia Tariri (3). Je signale en passant que ce composé est le seul dérivé de l'acétylène que l'on ait rencontré jusqu'ici dans la nature; son oxydation par l'acide nitrique fournit de l'acide adipique $COOH-(CH^2)^4COOH$ et de l'acide laurique ce qui démontre sa constitution et confirme celle de l'acide pétrosélinique.

L'*acide cheirantique* a été trouvé par Matthes et Boltze (4) dans l'huile de graines de giroflée (Cheirantus cheirii). On sait peu de choses sur sa constitution; il fond à 30°.

Un autre isomère de l'acide oléique : l'acide 12-13 oléique aurait été retiré de la graisse du cœur, du foie et des reins (5). C'est un acide liquide qui donne par oxydation de l'acide caproïque et de l'acide décaméthylènecarbonique.

Enfin, un troisième isomère oléique existe d'après Zellner dans l'huile de colza (6). Mais sa constitution n'a pas été établie; il est liquide et ne se transforme pas en un stéréoisomère solide sous l'influence du peroxyde d'azote. Grabner (7) a contesté son existence et prétend qu'il s'agit tout simplement d'acide oléique.

Tous les autres isomères connus de l'acide oléique ont été pré-

(1) *C. R.*, 1910, t. **150**, p. 1130-1245.

(2) *D. ch. G.*, 1909, t. **42**, p. 1638.

(3) *C. R.*, 1892, t. **114**, p. 79; 1896, t. **122**, p. 1000.

(4) *Arch. d. Pharm.*, 1912, t. **250**, p. 211.

(5) Hartley, *Chem. Zentralbl.*, 1909 (2), p. 920; *Journ. of physiol.*, 1909, t. **38**, p. 353.

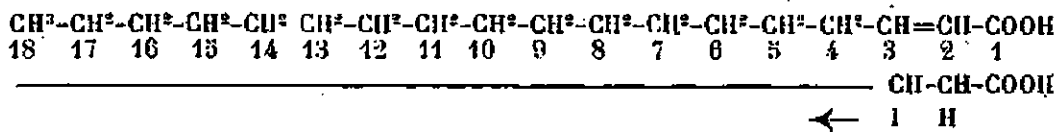
(6) *Mon. f. Chem.*, 1896, t. 17, p. 309.

(7) Die Seife, 1921, p. 167. D'après *Chem. Umschau f. Fette Oele etc.*, 1921, t. **28**, p. 233.

parés par synthèse. Sur le clavier à 18 touches que représente l'acide stéarique les chimistes ont réussi à donner quelques notes.

1° L'acide stéarique, traité avec ménagement par le brome, donne un dérivé de substitution dans lequel l'halogène est fixé sur l'atome de carbone le plus voisin du groupe carboxyle. Ce résultat peut paraître surprenant après ce que je vous ai dit au sujet de la fixation du chlorure ou du bromure d'iode par les acides éthyléniques (page 495) et nous ne voyons pas comment on peut concilier ces faits en apparence contradictoires.

L'acide stéarique α- bromé, traité par la potasse en solution alcoolique est transformé en acide 2-3 oléique (1) :



celui-ci, en fixant l'acide iodhydrique (2) donne un acide 3-iodostéarique qui conduit à l'acide 3-4 oléique. En répétant les mêmes opérations sur ce dernier acide on a pu passer à l'acide 4-5 oléique, mais il n'a pas été possible d'aller plus loin ; à partir de ce moment la fixation de l'acide iodhydrique donne deux acides iodostéariques différents et il devient très difficile de débrouiller le mélange d'acides éthyléniques qui en résulte.

2° En partant de l'acide oléique lui-même on a réussi à préparer deux de ses isomères :

$$CH^3\text{-}(CH^2)^7\text{-}CH = CH\text{-}(CH^2)^7\text{-}COOH$$

en déplaçant vers la droite et vers la gauche la liaison éthylénique ; ce sont : l'ac. 8-9 élaïdique (3) et l'acide 10-11 oléique (4).

3° L'hydrogénation de l'acide ricinoléique donne l'acide 12-oxystéarique $CH^3(CH^2)^5.CHOH(CH^2)^{10}CO^2H$ dont l'éther bromhydrique a permis d'obtenir l'acide 11-12 oléique et l'acide 10-11 oléique (5). Le premier est liquide à la température ordinaire et fond à 6-8°. Le second est solide ; il fond à 33-34°. Ces dernières données sont en contradiction avec celles de Hartley (6). J'ai

(1) Ponzio, *Gazz. chim. ital.*, 1904, t. 34, p. 77.

(2) Eckert et Halla, *Mon. f. Chem.*, 1914, t. 35, p. 230.

(3) Arnaud et Posternak, *C. R.*, 1910, t. 150, p. 1130-1245.

(4) Sayzeff, *Journ. prakt. Chem.*, 1887, t. 35, p. 369 ; 1888, t. 37, p. 269.

(5) Fokin, *Chem. Zentralbl.*, 1902 (2), p. 2058 ; *Journ. russ. phys. et Ch.*, 1912, t. 44, p. 658.

(6) *Chem. Zentralbl.*, 1909 (2), p. 920 ; *Journ. of physiol.*, 1909, t. 38, p. 353.

indiqué plus haut que cet auteur croit avoir retiré de la graisse du foie, du cœur et du rein de l'homme un acide 12-13 oléique qui est liquide.

4° Il existe une quatrième porte d'entrée qui pourrait permettre de préparer d'autres isomères de l'acide oléique : c'est l'acide pétrosélinique (acide 6-7 oléique) mais elle n'a pas été utilisée jusqu'ici. De même, l'acide lactarinique (2), acide 6-cétostéarique que MM. Bougault et Charaux ont retiré de certains champignons du genre Lactarius donne par hydrogénation de l'acide 6-oxystéarique qui pourrait permettre de préparer l'acide 5-6 oléique en même temps que l'acide 6-7 oléique (pétrosélinique).

Tels sont les faits actuellement connus au sujet des isomères de l'acide oléique; leur ensemble constitue un exemple d'étude intéressant et certainement unique en son genre.

Acides oléiques.

A. Naturels :

			F.
Acide oléique ordinaire	9-10	oléique	15°
— pétrosélinique	6-7	—	33°
— cherrantique	?	—	30°
Non dénommé	12-13	—	liquide
Acide rapique	?	—	—

B. Synthétiques :

1°	Acide	2-3	oléique	60°
	Acide	3-4	—	56°-57°
	Acide	4-5	—	52°-53°
2°	Acide (8-9 élaïdique, voir plus bas).			
	Acide	10-11	—	44°-45°
3°	Acide	11-12	—	6°-8°
	Acide	12-13	—	23°-34°
	L'acide naturel 12-13 est liquide (?).			

Acides élaïdiques.

Élaïdique ordinaire	9-10	élaïdique	44°,5
Tarélaïdique	6-7	—	52°,5
Non dénommé	8-9	—	53°,0

La propriété de donner un sel de plomb soluble dans l'éther n'appartient pas à tous les isomères de l'acide oléique; d'une

(2) *Journ. Pharm. et Ch.* (7), 1911, t. 4, p. 337-389.

façon générale, cette propriété paraît liée plutôt à l'état liquide qu'au fait de la non saturation; l'acide pétrosélinique (F. 33°) et l'acide élaïdique (F. 44°,5) donnent un sel de plomb très peu soluble dans l'éther.

Acide érucique. — Je ne saurai terminer ce qui a trait aux acides monoéthyléniques sans citer tout au moins le second représentant de ce groupe que l'on rencontre en abondance dans certains produits naturels : l'acide érucique. Il existe dans presque toutes les huiles extraites des graines de crucifères, on l'a rencontré aussi dans l'huile de baleine et dans l'huile de foie de morue. Ses sels participent bien davantage des propriétés des savons d'acides saturés que de celles des oléates. Son sel de plomb notamment est peu soluble dans l'éther. En transformant les acides gras totaux de l'huile de colza en sels de lithium et en les traitant par l'alcool à 70° on peut en retirer environ 50 0/0 d'acide érucique sous forme d'érucate de lithium insoluble. L'acide obtenu possède le point de fusion et l'indice d'iode de l'acide érucique pur; il n'est souillé que d'une petite quantité d'acide arachidique et d'acide lignocérique (1).

Il fournit par l'hydrogénation l'acide béhénique $C^{22}H^{44}O^2$. Sa constitution déterminée par la méthode de Baruch (2) en fait acide 13-14 éthylénique :

$$CH^3(CH^2)^7-CH=CH-(CH^2)^{11}COOH$$

Sous l'influence de l'acide nitrique nitreux, il donne un stéréo-isomère : l'acide brassidique fondant à 65°.

La facilité avec laquelle on peut l'obtenir fait qu'on l'a utilisé pour préparer certains produits pharmaceutiques. Le sel de calcium de son dérivé d'addition dibromé, le dibromo-béhénate de calcium porte, en Allemagne, le nom de sabromine (3), le sel de calcium de l'acide iodo-béhénique, obtenu par fixation de l'acide iodhydrique sur l'acide érucique, porte le nom commercial de saïodine (4).

L'érucate de plomb étant insoluble dans l'éther, cette propriété rend très facile la recherche des huiles de crucifères dans les autres huiles. L'acide érucique passe dans les acides solides ; par son poids moléculaire élevé il abaisse leur indice de saturation, en

(1) E. André, notes de laboratoire (non publiées).
(2) Baruch, *D. ch. G.*, 1893, t. **26**, p. 1869; *D. ch. G.*, 1894, t. **27**, p. 176.
(3) *Apoth. Zeit.*, 1908, t. **23**, p. 652.
(4) *Apoth. Zeit.*, 1912, t. **27**, p. 254.

tant qu'acide non saturé il leur communique la propriété de fixer une certaine quantité de chlorure d'iode (1).

Acides polyéthyléniques.

On a coutume de diviser en plusieurs groupes les acides polyéthyléniques, en distinguant les acides diéthyléniques, triéthyléniques, etc. Cette subdivision est très logique, mais comme le nombre de représentants de chaque groupe est très restreint, elle reste plutôt schématique.

Les acides polyéthyléniques que l'on rencontre dans les produits naturels paraissent assez peu nombreux. Actuellement it n'en existe guère que trois qui soient bien connus :

L'acide linoléique $C^{18}H^{32}O^{0}$;

L'acide élœostéarique $C^{18}H^{32}O^{2}$;

L'acide linolénique $C^{18}H^{30}O^{2}$.

Le premier est très répandu dans les matières grasses, autant peut-être que l'acide oléique. Les produits qui passent pour ne contenir, en fait d'acides non saturés, que de l'acide oléique (2) contiennent toujours un peu d'acide linoléique. On en a trouvé dans l'huile d'olive, dans l'huile d'arachide, dans l'huile d'amande douce. M. Cousin a réussi à déceler sa présence dans les lécithines de l'œuf (3).

Dès 1837, Laurent (4) avait signalé que l'acide oléique de l'huile de lin n'est point transformé en un isomère solide par le nitrate mercureux, cet acide oléique particulier avait reçu le nom d'acide linoléique.

En 1884, les recherches de Hübl (5) montrèrent que l'huile de lin peut fixer une quantité de chlorure d'iode beaucoup plus élevée que les autres huiles. Le chimiste autrichien Hazura entreprit (6) alors, en collaboration avec plusieurs de ses élèves, une étude approfondie d'un certain nombre d'huiles d'indice d'iode élevé et découvrit les acides linoléique et linolénique.

J'ai indiqué dans la première partie de cette conférence les méthodes qui permettent de caractériser ces deux acides, je n'y reviens donc pas.

(1) Tortelli et Fortini, *Ann. Fals.*, 1911, t. 4, p. 139.

(2) D'après Lecomte et Hébert, l'huile de noix de Coula (Coula edulis, Oléacées) serait constituée par de la trioléine pure, *C. R.*, 1895, t. 120, p. 200.

(3) *Journ. de Pharm. et de Ch.*, 1903, t. 18, p. 102.

(4) *Ann. Chim. Phys.*, 1837, t. 65, p. 298.

(5) Voir page 9.

(6) Voir page 463, note (3).

L'acide linoléique a été préparé à l'état pur par Rollet en 1909, en partant des acides liquides de l'huile d'œillette (1). Ce chimiste a préparé une certaine quantité du bromure cristallisé $C^{18}H^{32}Br^4O^2$ insoluble dans l'éther de pétrole. Ce produit soigneusement purifié a été mis à réagir avec du zinc dans de l'alcool méthylique contenant en dissolution une petite quantité de gaz chlorhydrique. Le brome se combine avec le métal tandis que les liaisons éthyléniques sont régénérées. On obtient non pas l'acide linoléique lui-même, mais le linoléate de méthyle qu'on peut rectifier sous pression réduite. L'acide s'obtient en saponifiant l'éther à froid par une solution alcoolique de soude.

Rollet a étudié certaines propriétés de l'acide linoléique pur, il a reconnu notamment qu'il n'est pas possible de le transformer intégralement en bromure cristallisé. Le rendement maximum que l'on peut obtenir est de 50 0/0. Sans doute se produit-il sous l'influence du brome un stéréoisomère dont le bromure est liquide, mais il n'a pas été possible jusqu'à présent de le différencier d'une manière plus précise.

La formule de constitution de l'acide linoléique est connue, du moins a-t-elle été indiquée. Jegorow (2), dans un mémoire publié en 1912, affirme l'avoir établie par sa méthode (voir page 494). Ce composé répond à la formule développée :

$$CH^3(CH^2)^4CH=CH-CH^2-CH=CH-(CH^2)^7COOH$$

Nous sommes tout disposés à le croire, mais son mémoire est vraiment un peu trop sobre de détails.

Un élève de Harries, Mandelbaum (3), a bien annoncé en 1909 qu'il étudiait l'acide linoléique par la méthode des ozonides et a même demandé qu'on lui réserve ce sujet. Des recherches bibliographiques minutieuses ne m'ont pas permis de trouver traces des résultats de son travail.

L'*acide éléostéarique* est le principal constituant de l'huile de bois de Chine, fournie par les graines d'un arbre de la famille des Euphorbiacées qui croît en Extrême-Orient : l'Aleurites Fordii, Cette huile fort curieuse possède un indice de réfraction $n_D = 1,5179$ qui dépasse celui de toutes les huiles connues.

Ses propriétés siccatives très marquées l'ont fait employer comme succédané de l'huile de lin dans la fabrication des peintures

(1) *Zeit. f. physiol. Ch.*, 1909, t. 22, p. 410.
(2) *Journ. f. prackt. Ch.*, 1912, t. 86, p. 521.
(3) *D. ch. G.*, 1909, t. 42, p. 1346.

et vernis. Son emploi présente cependant certaines difficultés qui sans doute ont été surmontées (par des procédés tenus secrets) si l'on en juge par l'importation qui en est faite aux Etats-Unis.

C'est en France, au laboratoire de chimie du Muséum, que les premières recherches sur l'huile de bois ont été faites par Cloez, en 1875 (1), et par M. Maquenne (2), en 1902.

Les acides gras de l'huile de bois de Chine sont constitués par 10 0/0 d'acide oléique et 90 0/0 d'acide élœostéarique. Ce dernier acide est solide à la température ordinaire, il fond à 48°. Cette particularité rend sa préparation facile.

Le nom qui lui a été donné, à une époque où les acides saturés étaient encore mal connus, n'est pas très heureux : il veut dire acide solide de l'huile d'Elœococca ; il consacre une double erreur. Le genre d'Elœococca auquel on a tout d'abord attribué l'origine de l'huile de bois de Chine est définitivement considéré comme inexistant par les botanistes (3) et le mot stéarique convient assez mal pour désigner un acide possédant deux liaisons éthyléniques.

La constitution de l'acide élœostéarique a été établie en 1909, par un chimiste japonais, Riko Majuma (4), au laboratoire d'Harries en employant la méthode d'oxydation par l'ozone

$$CH^3\text{-}(CH^2)^3CH{=}CH\text{-}CH^2CH^2CH{=}CH(CH^2)C^7OOH$$

elle a été confirmée depuis en 1912, par Schrapinger (5).

La solution alcoolique d'acide élœostéarique exposée à la lumière solaire laisse déposer, sous forme de cristaux peu solubles, un acide stéréoisomère qui fond à 71°.

On ne connaît rien ou très peu de chose au sujet des stéréoisomères des acides linoléique et élœostéarique. La théorie fait prévoir qu'il doit exister 4 stéréoisomères pour chaque acide possédant 2 liaisons éthyléniques :

CH^3	CH=CH	CH=CH	COOH
	cis	cis	
	trans	trans	
	cis	trans	
	trans	cis	

On établirait de même que pour 3 liaisons éthyléniques il peut

(1) *C. R.*, 1875. t. **81**, p. 469 ; 1876, t. **82**, p. 501 ; 1876, t. **83**, p. 943.
(2) *C. R.*, 1902, t. **135**, p. 697.
(3) D'après une communication particulière de M. le prof. H. Jumelle.
(4) *D. ch. G.*, 1909, t. **42**, p. 674.
(5) *Inaugural Dissertation*, Carlsruhe, 1912.

exister 8 stéréoisomères. L'époque où l'expérience aura confirmé ces données ne paraît pas encore prochaine.

L'*acide linolénique* existe dans l'huile de lin à côté de l'acide linoléique dont il diffère par une liaison éthylénique supplémentaire. On l'a rencontré également dans plusieurs autres huiles siccatives.

Découvert en 1887 par Hazura (1), il a été obtenu à l'état pur à peu près en même temps par Rollet (2), et par Erdmann 1909 (3). Il fournit avec le brome un dérivé hexabromé cristallisé insoluble dans l'éther éthylique et dans l'acide acétique, propriétés qui le distinguent du tétrabromure linoléique et permettent de le séparer de ce dernier.

La régénération de l'acide linolénique à partir de son hexabromure s'opère absolument de la même façon que la régénération de l'acide linoléique à partir de son tétrabromure (page 505). Il n'y a donc pas lieu de revenir sur la méthode.

Erdmann a caractérisé l'acide linolénique comme dérivé triéthylénique de l'acide stéarique : une molécule de linolénate de méthyle fixe 6 atomes d'hydrogène en se transformant en stéarate de méthyle.

L'emplacement des liaisons éthyléniques dans la molécule a été déterminé par la méthode des ozonides. Le triozonide-peroxyde de l'acide linolénique se décompose au contact de l'eau en donnant des composés aldéhydiques qu'une oxydation ménagée a permis de transformer en composés acides dont la séparation est assez laborieuse. Erdmann a obtenu ainsi de l'acide propionique, de l'acide malonique et de l'acide azélaïque. La quantité d'acide malonique obtenu permet de conclure qu'une molécule d'acide linolénique en fournit deux molécules, ce qui donne la formule de constitution suivante :

$$CH^3-CH^2-CH=CH-CH^2-CH=CH-CH^2-CH=CH-(CH^2)^7-COOH$$

Erdmann a montré enfin que l'acide linolénique ne fixe pas la quantité théorique de brome que permet de prévoir sa formule de constitution. Il donne seulement 23 à 25 0/0 de l'hexabromure dont on est parti pour le préparer ; en même temps il se forme un bromure liquide qui ne contient que quatre atomes de brome et répond par suite à la formule $C^{18}H^{30}O^2Br^4$. Par débromuration de ce composé au moyen du zinc, on obtient un acide linolénique dont

(1) *Mon. f. Ch.*, 1888, t. 9, p. 192.
(2) *Zeit. f. physiol. Ch.*, 1909, t. 9, p. 423.
(3) *D. ch. G.*, 1909, t. 42, p. 1324, 1334.

la constitution ne semble pas différente de celle de l'acide dont on est parti, car il donne les mêmes composés par destruction au moyen de l'ozone.

Erdmann appelle acide α-linolénique l'acide qui fixe 6 atomes de brome en donnant un bromure cristallisé et acide β-linolénique celui qui fixe 4 atomes de brome en donnant un bromure liquide; il attribue à une transformation isomérique la différence entre ces deux composés.

Avant Erdmann, Hazura (1) avait envisagé l'existence de deux acides linoléniques isomères parce qu'il avait obtenu deux acides hexahydroxylés différents (acides linusiques) en oxydant par le permanganate de potasse les acides liquides de l'huile de lin. On peut se demander si l'isomérisation n'est pas produite par l'action du réactif et il n'est pas absolument certain que l'huile de lin contienne deux acides linoléniques stéréoisomères.

Acide linolénique γ. Récemment, Heiduschka et Lueft (2) ont obtenu, à partir de l'huile de graines d'Œnothera biennis, un acide linolénique nouveau dont l'hexabromure fond à 195° (celui de l'acide linolénique de l'huile de lin fond à 180°).

Il est intéressant de rapprocher les formules de constitution des principaux acides non saturés que l'on a retirés des matières grasses. Comme on peut le voir sur le tableau ci-dessous, elles ont toutes certains points communs. Les acides oléique, linoléique et linolénique, l'acide élœostéarique et même l'acide ricinolénique que j'ai tenu à grouper avec les quatres autres, dérivent tous de l'acide stéarique; ils ont tous une liaison éthylénique située au milieu de la chaîne carbonée en C^{18}. Celle-ci est divisée en deux parties égales dont l'une, celle qui porte le groupement carboxyle à son extrémité, est commune à ces cinq acides, elle est semble-t-il intangible. Toutes les fonctions qui peuvent être surajoutées à la première fonction éthylène sont groupées dans l'autre moitié de la molécule terminée par un groupement CH^3. Lorsqu'il existe plusieurs fonctions éthylène elles ne se trouvent pas placées au hasard, leur place paraît fixés par une sorte de rythme dans la partie de la molécule où elle sont accumulées :

L'acide oléique est l'acide 9-10, éthylène stéarique.

L'acide linoléique est l'acide 9-10, 12-13, diéthylène-stéarique.

L'acide linolénique est l'acide 9-10, 12-13, 15-16, triéthylène-stéarique.

(1) *Mon. f. Ch.*, 1888, t. 9, p. 204.
(2) *Arch. d. Pharm.*, 1919, t. 257, p. 33.

On voit que le fractionnement se fait par tranches de 3 atomes de carbone dans la partie où s'accumulent les fonctions éthylènes.

L'acide élœostéarique qui n'obéit pas à cette règle possède une allure différente ; il est curieux de constater qu'il ne diffère de l'acide linoléique que par le déplacement d'un atome de carbone vers la gauche de sa seconde liaison éthylénique ; cela suffit cependant à modifier profondément ses propriétés ; il est solide et les glycérides qui le contiennent se polymérisent avec une facilité extraordinaire. Il suffit d'exposer aux rayons solaires un flacon d'huile de bois de Chine pour que celle-ci se transforme en une masse solide.

L'acide ricinoléique, dont la constitution a été définitivement établie par MM. Haller et Brochet (1), apparaît comme un produit d'hydratation de l'acide linoléique par fixation d'une molécule d'eau sur la liaison éthylénique 12-13.

Formules de constitution comparées de quelques acides gras non saturés.

Oléique :

$$\overset{18}{CH^3}-\overset{17}{CH^2}-\overset{16}{CH^2}-\overset{15}{CH^2}-\overset{14}{CH^2}-\overset{13}{CH^2}-\overset{12}{CH^2}-\overset{11}{CH^2}-\overset{10}{\underline{CH}}\overset{*}{=}\overset{9}{\underline{CH}}-(CH^2)^7-CO^2H$$

Linoléique :

$$CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-CH^2-\overset{13}{CH}\overset{*}{=}\overset{12}{CH}-CH^2-\overset{10}{\underline{CH}}\overset{*}{=}\overset{9}{\underline{CH}}-(CH^2)^7-CO^2H$$

Linolénique :

$$CH^3-CH^2-\overset{16}{CH}\overset{*}{=}\overset{15}{CH}-CH^2-\overset{13}{CH}\overset{*}{=}\overset{12}{CH}-CH^2-\overset{10}{\underline{CH}}\overset{*}{=}\overset{9}{\underline{CH}}-(CH^2)^7-CO^2H$$

Élœostéarique :

$$CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-\overset{14}{CH}\overset{*}{=}\overset{13}{CH}-CH^2-CH^2-\overset{10}{\underline{CH}}\overset{*}{=}\overset{9}{\underline{CH}}-(CH^2)^7-CO^2H$$

Ricinoléique :

$$\overset{18}{CH^3}-\overset{17}{CH^2}-\overset{16}{CH^2}-\overset{15}{CH^2}-\overset{14}{CH^2}-\overset{13}{CH^2}-\overset{12}{CH}(OH)-\overset{11}{CH^2}-\overset{10}{\underline{CH}}\overset{*}{=}\overset{9}{\underline{CH}}-(CH^2)^7-CO^2H$$

Oléique : $CH^3-(CH^2)^7-CH=CH-(CH^2)^7-CO^2H$

Érucique : $CH^3-(CH^2)^7-CH=CH-(CH^2)^{11}-CO^2H$

J'ai inscrit aussi sur le même tableau la formule de constitution de l'acide érucique pour la rapprocher de celle de l'acide oléique ;

(1) *C. R.*, 1910, t. 150, p. 496.

vous pouvez voir qu'une parenté existe entre eux ; le groupement d'atomes $CH^3(CH^2)^7CH=CH$ leur est commun.

J'ajoute enfin que l'acide pétrosélinique ou acide *6.7*-éthylène-stéarique est de l'acide oléique dont la fonction éthylène a subi un glissement de trois atomes de carbone vers la droite. On retrouve ici encore la même règle de déplacement. Les liaisons éthyléniques rencontrées dans les acides non saturés qui dérivent de l'acide stéarique occupent les positions suivantes : *6*-7, *9*-10, *12*-13, *15*-16. L'acide élœostéariqne comporte une exception avec une liaison éthylénique située en 13-14.

Cet ensemble de faits est curieux, leur rapprochement, qui parait pas avoir été fait jusqu'ici, permettra peut-être de tirer quelques conclusions intéressantes au point de vue physiologique. Nous connaissons encore bien peu de choses sur le mécanisme de formation et de destruction des acides gras dans l'organisme des végétaux et des animaux.

Série des acides « odoniques ».

Cette série, nouvellement découverte dans les huiles d'animaux marins est encore peu connue. On peut y placer trois acides polyéthyléniques possédant quatre et cinq fonctions éthylène ; l'acide clupanodonique $C^{18}H^{28}O^2$, l'acide arachidonique $C^{20}H^{32}O^2$ et un acide $C^{22}H^{34}O^2$ encore non dénommé mais qui pourrait être appelé acide béhénodonique. Ces acides et leurs glycérides possèdent une odeur de poisson.

Action de l'air et de la lumière sur les glycérides des acides éthyléniques, rancissement, dessiccation.

Oxydation et rancissement. — C'est un fait bien connu que certains composés éthyléniques possèdent la propriété de fixer l'oxygène de l'air et de le céder ensuite sous une forme chimique active. Bourquelot (1) qui a étudié ces phénomènes en 1897 a montré qu'il se forme des composés oxygénés qui possèdent le caractère commun d'agir comme oxydant sur l'acide gaïacomique en donnant une matière colorante bleue.

Les recherches de Engler (2) et de divers collaborateurs per-

(1) *Journ. de Pharm. et de Ch.* (6), 1897, t. 5, p. 465.

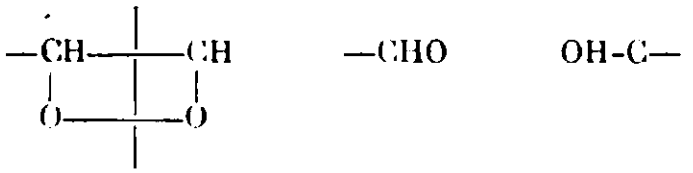
(2) *D. ch. G.*, 1897, t. 30, p. 1669 ; 1898, t. 31, p. 3046 ; 1900, t. 33, p. 1090 ; 1019, t. 34, p. 2933.

mettent de penser qu'il se forme des composés d'addition de l'oxygène moléculaire O^2 sur les liaisons éthyléniques : les peroxydes ainsi formés seraient des composés de la forme $\begin{array}{c} -CH-CH- \\ | \quad\; | \\ O-O \end{array}$.

Vintilesco et Popesco (1) ont caractérisé leur présence dans les huiles qu'on a abandonnées pendant un certain temps à l'air et à la lumière (huiles rances).

Bougault et Robin (2) ont tout récemment confirmé leur existence en montrant que certains composés facilement oxydables mis en solution huileuse étaient lentement transformés en leurs produits d'oxydation. Le sulfure d'éthyle dichloré (ypérite) $S(CH^2-CH^2Cl)^2$ donne dans ces conditions le sulfoxyde $SO(CH^2-CH^2Cl)^2$.

Les peroxydes d'éthylène peuvent également porter sur eux-mêmes leur action oxydante (autoxydation), il y a scission entre les atomes de carbone primitivement unis par une liaison éthylénique et formation de composés aldéhydique absolument comme dans le cas des ozonides :



Il est prouvé que ce sont des composés aldéhydiques qui communiquent leur odeur aux huiles et aux graisses rances. Quand on fait passer un courant de vapeur d'eau dans ces huiles ou graisses des composés aldéhydiques sont entraînés à la distillation ; le liquide condensé recolore le réactif de Schiff et réduit le permanganate de potasse ; on a même basé sur ces réactions une méthode d'analyse pour déterminer le degré de rancidité d'une matière grasse (3).

MM. Moureu et Dufraisse (4) ont montré récemment que certains composés phénoliques ont la curieuse propriété d'empêcher le rancissement, l'hydroquinone parait avoir à ce point de vue une action particulièrement nette. Les auteurs ont donné le nom d'antioxygènes aux composés qui ont la propriété d'empêcher l'oxydation des composés organiques par l'oxygène de l'air ; leur action paraît être très générale.

(1) *Journ. de Pharm. et de Ch.*, (7), 1915, t. **12**, p. 318.
(2) *Journ. de Pharm. et de Ch.* (7), 1921, t. **23**, p. 49.
(3) Isoglio, *Annali di chim. appl.*, 1916, t. **6**, p. 1.
(4) *C. R.*, 1922, t. **174**, p. 258.

Oxy-polymérisation ou dessiccation.

Les trois acides linoléique élœostéarique et linolénique communiquent aux huiles dans lesquelles elles existent sous forme de glycérides des propriétés remarquables qui font d'elles des huiles dites siccatives. Ces huiles étendues en couche mince se transforment à l'air en une pellicule solide, adhérente, élastique, susceptibles de protéger contre les agents extérieurs les objets sur lesquels elle s'est formée. On dit que les huiles qui peuvent se transformer de la sorte en une substance solide sèchent. Chevreul a montré que cette prétendue dessiccation s'accompagne d'une augmentation de poids par fixation de l'oxygène de l'air, et que, d'autre part, les peintures à l'huile ne sèchent pas dans le vide.

Le phénomène curieux et si utilement appliqué de la dessiccation a fait l'objet d'un grand nombre de recherches ; malgré cela, les connaissances précises que nous possédons à son sujet sont assez restreintes. Les faits essentiels qui paraissent se dégager d'une littérature abondante et confuse permettent de conclure que la dessiccation comporte à la fois des réactions d'oxydation et de polymérisation qui se superposent et retentissent les unes sur les autres au point de rendre leur étude presque impossible.

Les réactions d'oxydation sont en tout point comparables à celles qui provoquent le rancissement des huiles non siccatives.

Il est reconnu que l'odeur de « peinture fraîche » est due au dégagement de composés aldéhydiques, dont les vapeurs sont toxiques à respirer, et qu'il est prudent de ne point séjourner longtemps dans une pièce fraîchement peinte et non ventilée (1).

Les phénomènes de polymérisation ne peuvent pas être étudiés séparément sur les huiles siccatives, mais on connaît des composés éthyléniques capables de se polymériser sans subir en même temps une oxydation susceptible de gêner l'étude du premier phénomène. La polymérisation du styrolène, celle de l'acroléine et celle de l'isoprène sont des exemples bien caractérisés de ce genre de transformation.

Pour ce qui concerne les deux premiers, M. Moureu (2), en collaboration avec plusieurs de ses élèves a montré que la présence d'une très petite quantité de certains composés pouvait accélérer grandement cette transformation taudis que d'autres l'em-

(1) Voir Revue scientifique, 1913, t. 1, p. 566.

(2) *C. R.*, 1919, t. **169**, p. 621, 705, 885 ; *Bull. Soc. chim.* (4), 1920, t. **27**, p. 224, 314, 459.

pêchent de se produire; les alcalis et les oxydes basiques sont des catalyseurs d'accélération, les phénols et particulièrement l'hydroquinone sont des catalyseurs de stabilisation. Comme les phénols jouent, vis-à-vis des composés éthyléniques, le rôle d'antioxygène, MM. Moureu et Dufraisse pensent que la polymérisation est toujours liée à une oxydation. Celle-ci peut ne porter que sur une petite quantité du composé qui se polymérise, mais il est nécessaire qu'elle se produise.

La polymérisation de l'isoprène et sa transformation en caoutchouc ont fait l'objet de nombreuses recherches. Il est établi que ce carbure d'hydrogène, qui possède deux liaisons éthyléniques, se transforme d'abord en un composé dimère : le diméthyl-cyclo-octadiène, et que cette transformation entraîne le disparition de deux liaisons éthyléniques sur quatre. Le diméthyl-cyclo-octadiène se polymérise ensuite en donnant le caoutchouc :

$$n \times 2 \left[\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^2{=}C{-}CH{=}CH^2 \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^2{-}C{=}CH{-}CH^2 \\ | \qquad\qquad | \\ CH^2{-}C{=}CH{-}CH^2 \\ | \\ CH^3 \end{array} \right]^n$$

L'huile de lin soumise à l'influence de la chaleur se polymérise partiellement (huile cuite) ; elle s'épaissit, sa densité augmente et son indice d'iode diminue ; étendue en couche mince, elle sèche alors très rapidement.

Les catalyseurs d'accélération sont très employés pour rendre la dessiccation plus rapide ; l'oxyde de manganèse, l'oxyde de cobalt et l'oxyde de plomb, sous forme de résinate ou de linoléate sont ceux qui agissent le plus efficacement. Les recherches de M. Moureu et de ses collaborateurs nous permettent de conclure qu'ils agissent non seulement comme catalyseurs d'oxydation mais aussi qu'ils favorisent la polymérisation en tant qu'oxydes basiques. L'oxyde antimonieux et l'oxyde stanneux, qui sont des oxydes acides, sont des catalyseurs de retardement (1) ; l'oxyde de zinc et la chaux, qui ne sont pas des catalyseurs d'oxydation, ont cependant une action accélératrice très nette. Enfin, l'hydroquinone et les phénols ont la même action stabilisatrice sur l'huile de lin que sur l'acroléine.

On utilise les propriétés des huiles siccatives dans tout un groupe d'industries : fabrication du linoléum et des toiles cirées,

(1) Chevreul, *Ann. de Ph. et de Ch.* (3), 1856, t. 47, p. 209.

fabrication des peintures, fabrication des tissus imperméables, fabrication des huiles vulcanisées ou caoutchoucs factices.

On est très porté à croire aujourd'hui que la polymérisation des glycérides d'acides polyéthyléniques est tout à fait comparable à celle de l'isoprène, et l'on admet même que le noyau du cyclo-octadiène prend naissance dans l'un et l'autre cas. L'acide élœostéarique, dont les glycérides se polymérisent avec une facilité remarquable, contient le groupement d'atomes :

$$R\text{-}CH{=}{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH{=}{=}CH\text{-}R'$$

Deux de ces groupements, en se condensant l'un avec l'autre, peuvent donner naissance au noyau du cyclo-octadiène.

$$\begin{array}{l} R\text{-}CH{=}{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH{=}{=}CH\text{-}R' \\ R\text{-}CH{=}{=}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH{=}{=}CH\text{-}R' \end{array}$$

$$\rightarrow \begin{array}{l} R\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CH{=}CH\text{-}CH\text{-}CH^2\text{-}R' \\ \qquad\qquad\;\; | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ R\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CH{=}CH\text{-}CH\text{-}CH^2\text{-}R' \end{array}$$

Le radical glyoéryle, sur lequel sont fixés les restes acyles non saturés semble jouer un rôle important dans la transformation des huiles siccatives en substances solides, les éthers méthyliques des acides gras de l'huile de lin donnent des peintures qui sèchent vite mais qui n'adhèrent pas. La polymérisation des glycérides donne forcément des produits colloïdaux de poids moléculaire plus élevé que celle des éthers éthyliques. Les nombreuses tentatives faites en Allemagne, pendant la guerre, pour fabriquer des peintures avec les acides gras de l'huile de lin n'ont abouti à aucun résultat. Chevreul avait fait en 1856 des constatations du même genre.

Polymérisation sous l'influence de l'effluve électrique. — Avant de passer à un autre sujet, je dirai rapidement un mot de la polymérisation des huiles par l'effluve électrique, méthode qui a été imaginée par le professeur belge de Hemptinne. Elle consiste à faire circuler entre les armatures d'un condensateur à haute tension l'huile que l'on veut polymériser. L'opération se fait à froid, en vase clos, sous pression réduite (inférieure à 1/10 d'atmosphère). On obtient par ce procédé des huiles extraordinairement visqueuses que l'on a utilisées en Allemagne, pendant la guerre, en remplacement de l'huile de ricin pour le graissage des moteurs d'avions. Ces huiles ont été lancées en France vers 1910, sous le

nom de « polymérols » par la Société anonyme A. André, fils. Les Allemands, qui ont racheté les brevets de Hemptinne, désignent aujourd'hui ces huiles sous le nom de Voltolöle (huiles survoltées) (1).

Série des acides chaulmoogrique et hydnocarpique
(acides cycliques).

Une autre série d'acides gras fort curieux ne comporte actuellement que deux représentants : l'acide chaulmoogrique et l'acide hydnocarpique. Ce sont des acides non saturés cycliques qui dérivent du cyclopentène. Sur ce noyau est fixé une longue chaîne latérale. L'un et l'autre de ces deux acides possède le pouvoir rotatoire droit. Ils ont été découverts et étudiés par Power (2), et plusieurs collaborateurs entre 1904 et 1907. Plus récemment, Dean et Wrenshall (3) ont repris leur étude. On les retire de l'huile de Chaulmoogra fournie par les graines d'un arbre de l'Inde; le Taractogenos Kurzii de la famille des Bixacées. Le genre Hydnocarpus, de la même famille, fournit également plusieurs huiles, dans lesquelles existent ces deux acides. Ils sont solides; on les sépare par cristallisation des autres acides gras qui les accompagnent.

Pour les séparer l'un de l'autre, on les transforme en éthers méthyliques que l'on fractionne sous pression réduite. Leur préparation à l'état de pureté est assez laborieuse.

Prises à l'intérieur, les huiles qui contiennent des glycérides des acides chaulmoogrique et hydrocarpiques sont toxiques.

En 1910, des empoisonnements nombreux, dont un certain nombre furent mortels, ont été observés en Allemagne, à la suite d'ingestion de margarine préparée avec une huile du groupe chaulmoogrique. Les graines dont on avait retiré cette huile avaient été achetées sous l'appellation inexacte de graines de cardamome. La fabrique de margarine qui en fit usage ne prit même pas le soin de les faire identifier par un botaniste, et sans doute l'analyse de l'huile fut-elle faite aussi d'une manière toute superficielle. On sait aujourd'hui que les graines étaient celles de l'Hydnocarpus venanata et que la margarine Backa (tel était le nom

(1) Marcusson, *Zeit. angew. Ch.*, 1920, t. **33**, p. 231.

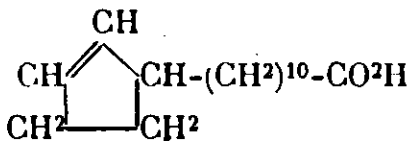
(2) *Journ. chem. Soc.*, 1904, t. **85**, p. 838; 1905, t. **87**, p. 884; 1907, t. **91**, p. 557.

(3) *Journ. Am. chem. Soc.*, 1920, t. **42**, p. 2626.

commercial du produit) devait ses propriétés toxiques uniquement aux acides hydnocarpique et chaulmoogrique (1).

Acides cycliques.

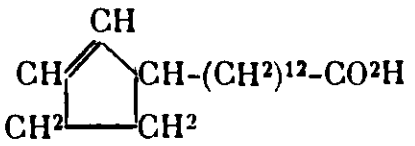
Hydnocarpique :



F. 59-60°

$[\alpha]_D + 62°,1$

Chaulmoogrique :



F. 68°

$[\alpha]_D + 68°,1$

Acides-alcools.

Les acides alcools que l'on a isolés des matières grasses proprement dites sont peu nombreux. Un seul, l'acide ricinoléique est bien connu, tellement même qu'il me parait inutile d'insister sur son histoire. J'ai signalé ailleurs que sa constitution a été définitivement établie par MM. Haller et Brochet.

Un autre acide, de même formule brute que l'acide ricinoléique, existe dans l'huile de pépins de coings d'ou il a été retiré par Hermann (2). On sait qu'il est différent de l'acide ricinoléique, mais sa constitution est encore inconnue. Il est vraisemblable que l'étude approfondie des huiles qui possèdent un indice d'acétyle amènera la découverte d'autres acides-alcools.

MATIÈRES INSAPONIFIABLES

Alcools et carbures d'hydrogène.

Après cette rapide et pourtant trop longue revue des acides gras ou matières saponifiables, il me reste à vous parler des matières insaponifiables. On réserve ce nom aux substances qui sont insolubles dans l'eau et ne se combinent pas à la potasse pour donner des savons. La glycérine n'est donc pas comprise dans les matières insaponifiables. On est tellement certain qu'elle est un des produits

(1) Thoms et Muller, *Zeit. f. Unters. d. Nahr. u. Genussm*, 1911, t. 22, p. 217.

(2) *Arch. d. Pharm.*, 1899, t. 237, p. 358.

de dédoublement des matières grasses qu'on ne prend jamais la peine de la caractériser au cours d'une analyse. Cet usage est fâcheux. Ces dernières années, on a constaté que la glycérine provenant de certaines huiles de baleine est impropre à la fabrication de la dynamite (1), elle contient des composés azotés dont l'étude n'est pas faite. On y a trouvé aussi du triméthylène-glycol; ce composé existe également dans la glycérine de fermentation qui viendra peut-être bientôt concurrencer sur le marché la glycérine des corps gras (2).

Je rappellerai enfin que MM. Moureu et Lepape ont si bien mis au point pendant la guerre la préparation de l'acroléine à partir de la glycérine que ce produit, qui était autrefois une curiosité de laboratoire, est aujourd'hui couramment fabriqué dans l'industrie. Les impuretés de la glycérine ont une influence notable sur le rendement (3).

Alcools.

Les alcools de poids moléculaire élevé que l'on rencontre dans les matières grasses appartiennent à deux groupes différents : le groupe des alcools de la série grasse, saturés ou non saturés, et le groupe des stérols ou alcools cycliques. C'est dans les matières cireuses qu'on rencontre surtout les alcools du premier groupe; on a cependant signalé la présence de petites quantités d'alcool octodécylique normal dans l'huile de baleine hydrogénée (4). La chimie analytique pourra sans doute tirer utilement parti de ce fait pour déceler la présence de ce corps gras dans les produits alimentaires tels que la margarine.

Pour exposer même d'une façon très incomplète l'histoire chimique des stérols, il faudrait entrer dans des développements qui ne peuvent trouver place ici.

On distingue le groupe des stérols animaux ou zoostérols et celui des stérols végétaux ou phytostérols.

Les zoostérols comptent trois représentants qui répondent tous à la formule $C^{27}H^{46}O$. Le cholestérol, l'isocholestérol et le bombycestérol. Le premier existe dans toutes les graisses animales ainsi que dans de nombreux autres produits animaux. C'est un alcool non saturé cyclique dont l'étude a été poursuivie pendant

(1) A. H. Salway, *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1918, t. **37**, p. 123 *T.*

(2) Voir Javillier. La Chimie biologique et la Guerre. *Bull. Sc. Pharm.*, 1922, t. **29**, p. 45.

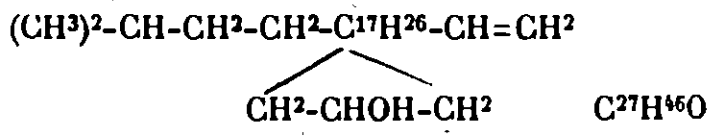
(3) *Bull. Soc. chim.*, 1920, t. **27**, p. 250.

(4) Les matières grasses, 1918, t. **11**, p. 4977.

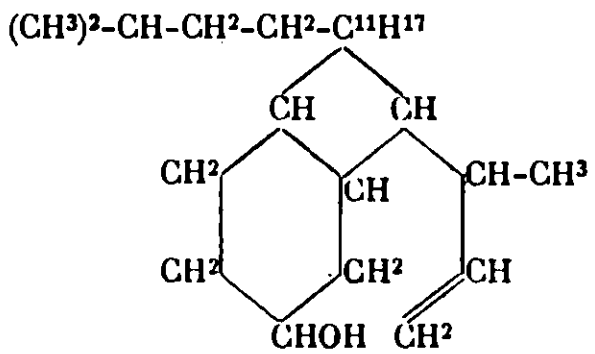
de nombreuses années par Windaus et divers collaborateurs. Les diverses formules de constitution qu'il a données au cours de ses recherches sont inscrites sur ce tableau.

Cholestérol (Windaus) (1).

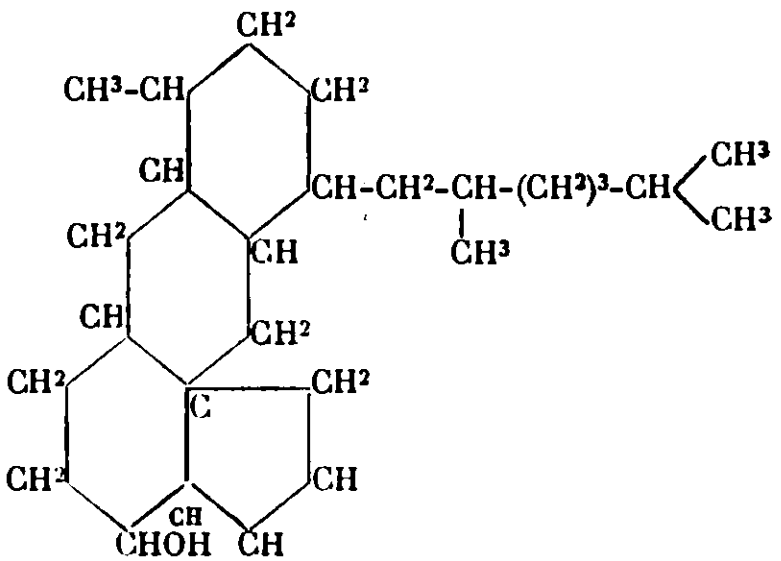
1908



1912



1919



J'ai déjà indiqué dans la précédente conférence quelles modifications profondes subissent les propriétés physiques de ce composé, lorsqu'il est mélangé avec 1/10 seulement de son poids de sitostérol et nous avons vu que Bömer a basé sur cette curieuse propriété une méthode de recherches des graisses végétales dans les graisses animales.

L'isocholestérol n'a jamais été trouvé jusqu'ici dans les matières grasses, il existe, à côté du cholestérol, dans la cire de suint.

(1) *D. ch. G.*, 1908, t. **41**, p. 2568 ; 1912, t. **45**, p. 2423 ; *Ch. Zentrabl.*, 1920, t. **1**, p. 82.

Le bombicestérol retiré de l'huile de chrysalides de vers à soie par deux chimistes italiens n'a pas une existence absolument certaine.

Stérols végétaux ou phytostérols.

On a d'abord confondu la *cholestérine des plantes*, dont on ne distinguait qu'une seule sorte, avec la *cholestérine animale*. Lorsqu'il fut reconnu que l'on avait affaire à un alcool différent, nombre d'auteurs ont décrit comme des espèces particulières toute une série de stérols retirés de divers végétaux. Il est arrivé parfois qne les différences que l'on observait entre les composés étaient dues à une purification incomplète ; il est cependant établi aujourd'hui qu'il existe dans les végétaux une très grande variété d'alcools de ce groupe. On en a trouvé dans un certain nombre de résines, dans la gutta, dans le caoutchouc, dans diverses graines de légumineuses etc. Une revue complète de la question a été publiée par Klobb (1) en 1910. La liste des stérols végétaux ne comptait pas moins de 45 noms à cette époque.

Heureusement le nombre de ceux qui existent dans les graisses végétales est moins élevé. On en retient seulement trois.

	P. F.
Le sitostérol $C^{27}H^{46}O + H^2O$.....	137-138°
Le brassicastérol $C^{28}H^{46}O + H^2O$.....	148°
Le stigmastérol $C^{30}H^{50}O + H^2O$.....	170°

Le *sitostérol* est celui que l'on rencontre le plus fréquemment et plus abondamment dans les huiles et graisses végétales. L'huile de germes de blé et l'huile de germes de maïs sont celles qui en contiennent le plus.

La constitution de cet alcool n'est pas connue, il possède une fonction alcool secondaire et une fonction éthylènique. C'est certainement un alcool cyclique de la même famille que le cholestérol. Il donne avec le brome un dérivé d'addition soluble dans l'éther de pétrole et l'acide acétique.

Le *brassicastérol* (2) extrait de l'huile de colza n'est pas un simple homologue du composé précédent. Il possède deux liaisons éthyléniques et donne avec le brome un dérivé d'addition tétrabromé peu soluble dans l'éther de pétrole et l'acide acétique.

Le *stigmastérol* (3) a d'abord été trouvé dans le mélange de phytostérols qu'on extrait de la fève de calabar; il existe aussi

(1) *Bull. Sc. Pharm.*, 1910, t. 17, p. 160, 228, 273.
(2) Windaus et Welsch, *D. ch. G.*, 1909. t. 42, p. 612.
(3) Windaus et Hauth, *D. ch. G.*, 1906. t. 39, p. 4378.

associé au sitostérol dans un certain nombre de graisses et huiles végétales. Comme le brassicastérol, il possède deux liaisons éthyléniques et fournit un composé d'addition tétrabromé peu soluble dans l'éther de pétrole.

On a basé sur les propriétés de ces tétrabromures des procédés d'analyse (1) qui permettraient de reconnaître si certaines graisses végétales ont été mélangées frauduleusement à d'autres. La grande difficulté des méthodes proposées consiste à isoler la matière insaponifiable qui n'existe parfois qu'en très petite quantité ($0^{gr},20$ 0/0 dans le beurre de cacao, par exemple). Il faut ensuite isoler les stérols, les transformer en acétates et opérer sur le mélange d'éthers, la précipitation du tétrabromure d'acétate de stigmastérol ou de brassicastérol.

Halphen (2) pense que l'on peut se contenter d'opérer sur la matière grasse elle-même, mais il ne dit pas comment on évite la cause d'erreur que peut apporter la présence de glycérides d'acides éthyléniques qui donnent eux aussi des bromures peu solubles dans les mêmes dissolvants.

Récemment, deux chimistes américains ont retiré de l'huile de grains de millet (Proso-millet) un alcool du groupe des stérols, le prosol (3) qui répond à la formule $C^{24}H^{36}O^{2}$ et qui possède à la fois une fonction alcool et une fonction cétone.

Glycols des huiles de foies de raies et de squales (4).

Tout dernièrement, Tsujumoto et Toyama, en poursuivant l'étude des huiles de foies de raies et des huiles de foies de squales, ont très heureusement mis la main sur deux alcools nouveaux fort intéressants : l'alcool batylique et l'alcool sélachylique. Ces deux alcools correspondent à la formule $C^{20}H^{42}O^{3}$ et $C^{20}H^{40}O^{3}$. Le premier est un composé saturé, il est solide, à la température ordinaire et fond à 69°; le second est un composé non saturé; il est liquide à la température ordinaire, hydrogéné en présence de noir de platine, il fixe une molécule d'hydrogène en donnant l'alcool précédent. Ces deux composés sont des glycols, ils fournissent un éther diacétique ; le troisième atome d'oxygène qui existe dans leur molécule paraît engagé dans une fonction éther-oxyde.

(1) Revis et Bolton, *The Analyst*, 1913, t. **38**, p. 201.

(2) *Journ. de Ph. et de Ch.* (6), 1908, t. **28**, p. 345; *Ann. d. Fals.*, 1909, t. **2**, p. 39.

(3) Dunbur et Binnèwies, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1920, t. **42**, p. 663.

(4) Tsujimoto, *Chem. Umschau, f. Fett. Oele*, etc., 1922, t. **29**, p. 27, 35, 43.

Ces alcools ont été trouvés dans les huiles de foies de 10 poissons différents appartenant au groupe des Batoïdés (raies, d'où le nom de l'alcool batylique) et au groupe des Séchaloïdés (d'où le nom de l'alcool sélachylique).

Ces deux glycols sont le plus souvent associés l'un à l'autre, certaines huiles en contiennent 12 0/0 de leur poids ; il arrive aussi qu'ils sont mélangés avec une assez grande proportion de carbures d'hydrogène et notamment de squalène.

Les auteurs poursuivent actuellement leur étude et comptent donner prochainement des renseignements plus complets sur leur constitution. Ces alcools n'existent pas à l'état libre dans les huiles où ils ont été trouvés, ils y sont éthérifiés par des acides gras. Les mêmes huiles contiennent en même temps une proportion élevée de glycérides ; cette découverte vient troubler nos classifications, car elles appartiennent à la fois au groupe des cires et à celui des huiles et l'on avait cru jusqu'ici que ces deux groupes pouvaient être nettement séparés l'un de l'autre.

Carbures d'hydrogène.

Ceux de ces composés que l'on rencontre dans les graisses et huiles végétales et dans les graisses et huiles d'animaux terrestres sont peu nombreux ; ils y existent en quantités plus faibles encore que les stérols et, dans la pratique courante, on néglige leur recherche. On a trouvé dans l'huile de laurier un carbure $C^{20}H^{42}$, le laurane (1) qui fond à 69°. Ce même carbure a été trouvé dans l'huile fixe des fruits de persil (2) ; sa formule est identique à celle d'un carbure préparé synthétiquement l'heicosane normal, mais ce dernier fond à 36°,7. Cette particularité se retrouve chez la plupart des carbures saturés que Klobb (3) a retiré d'un certain nombre de fleurs et de feuilles de divers végétaux et qui proviennent de la légère couche cireuse qui recouvre leur cuticule. Les déterminations cryoscopiques ne laissent aucun doute sur leur grandeur moléculaire ; ils fondent cependant à des températures beaucoup plus élevées que les carbures saturés normaux de même formule. Les carbures à chaîne ramifiée fondant toujours plus bas que les carbures normaux, il y a là un cas d'isomérie dont l'explication nous échappe.

Les huiles d'animaux marins peuvent au contraire contenir des quantités considérables de carbures d'hydrogène. Les huiles de

(1) Matthes et Sander, *Arch. d. Pharm.*, 1908, t. 246, p. 173.
(2) Matthes et Heintz.
(3) Klobb, Garnier et Ehrwein, *Bull. Soc. chim.*, 1910, t. 7. p. 940.

foies de certains squalidés en sont les plus riches; on en trouve aussi dans les œufs des mêmes poissons. Un oiseau marin, le Pétrel (1), possède la curieuse propriété d'élaborer dans son estomac une huile qu'il peut évacuer par deux ouvertures qui se trouvent placées sur son bec ; cette huile sert à la nourriture des jeunes; elle contient une proportion élevée de matières insaponifiables qui paraissent en partie constituées par un ou plusieurs carbures d'hydrogène.

Comme je l'ai indiqué dans le court exposé historique fait au début de la précédente conférence, ce chapitre de la chimie des corps gras est à peine commencé.

Deux carbures seulement ont été étudiés, nous devons leur étude au chimiste japonais Tsujimoto. L'un de ces deux carbures est saturé : il existe dans le foie d'un requin géant, le Cetorhinus maximus (en japonais Uba-zamé) de la famille des Cetorhinidés. Ce poisson est le plus grand de tous, il peut mesurer 15 mètres de long; il habite surtout les mers polaires boréales et descend quelquefois sur les côtes japonaises. Le foie de l'un de ces animaux pesait plus d'une tonne. Tsujimoto a trouvé dans l'huile retirée de ce foie un carbure saturé de formule $C^{18}H^{38}$, il est donc un isomère de l'octodécane. Mais tandis que l'octodécane normal fond à 28°, ce carbure est liquide à la température ordinaire, ce serait un iso-octodécane (2).

A côté de ce carbure, Tsujimoto a trouvé dans la même huile, du squalène carbure non saturé hexaéthylénique de formule $C^{30}H^{50}$ qu'il avait découvert antérieurement dans diverses huiles de foies de squalidés.

L'huile retirée du foie de Squalus Mitsukurii (3) contient 90 0/0 de son poids de squalène. Ce poisson, très abondant dans les mers d'Extrême-Orient, mesure de 80 centimètres à 1 mètre ; le foie est extrêmement développé, il représente à peu près le quart du poids total de l'animal et donne par simple chauffage 75 0/0 d'huile dont on peut facilement retirer le squalène. Il suffit en effet de la distiller sous pression réduite en ménageant une entrée de gaz CO^2. La température d'ébullition se fixe très rapidement (elle est de 256° sous 12 mm.) et se maintient constante jusqu'à ce que les trois quarts de l'huile aient passé. Le point d'ébullition, la den-

(1) H. Smith. *Chem. Zentrabl.*, 1911, t. 1, p. 1703 ; *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1911, t. 30, p. 405.

Evers et Forster, *Pharm. Journ.*, 1921, t. 105, p. 100.

(2) *Journ. of Ind. and Engin. Chem.*, 1917, t. 9, p. 1098.

(3) *Journ. of Ind. and Engin. Chem.*, 1916, t. 8, p. 889.

sité, l'indice de réfraction restent invariables pendant la distillation, on a donc bien affaire à un produit pur.

Les propriétés chimiques indiquent la présence de six liaisons éthyléniques. La valeur de l'indice d'iode, la formation d'un dérivé bromé contenant 12 atomes de brome, celle d'un hexaiodhydrate et d'un hexachlorhydrate par fixation de HI et de HCl en sont des preuves surabondantes.

L'hexachlorhydrate est très bien cristallisé et s'obtient très facilement. Il suffit de faire passer un courant de gaz HCl dans la solution éthérée d'une huile contenant du squalène pour obtenir de beaux cristaux du composé $C^{30}H^{50}.6HCl$. Cette réaction peut même permettre de doser le squalène.

L'hydrogénation catalytique en présence de noir de platine donne un composé saturé liquide comparable à l'huile de vaseline. Sa formule est celle du triacontane $C^{30}H^{62}$ mais il en est profondément différent car ce dernier carbure est solide et fond à 66°. Sans doute le squalène est-il un composé à chaîne arborescente.

Comme on devait s'y attendre, la présence de six liaisons éthyléniques dans la molécule du squalène en fait un composé siccatif; mais cette propriété est loin d'être aussi accentuée que le ferait prévoir sa formule ; il est nécessaire de faire intervenir la chaleur et de sensibiliser le carbure par addition de résinate de cobalt pour obtenir une dessiccation rapide (1).

Le spinacène trouvé par Chapman (2) dans les huiles de foie de deux poissons de la côte marocaine, le Centrophorus granulosus et le Scymus lichia est très vraisemblablement identique au squalène de Tsujimoto.

MATIÈRES INSAPONIFIABLES.

I. — *Huiles et graisses végétales.*

Alcools.

Phytostérols.	P. F.
1. Sitostérol $C^{27}H^{46}O,H^2O$	137-138°
2. Brassicastérol $C^{28}H^{46}O,H^2O$	148°
3. Stigmastérol $C^{30}H^{50}O,H^2O$	170°
4. Prosol $C^{24}H^{36}O^2$	279°

Carbures.

	F.
1. Laurane (huile de laurier) $C^{20}H^{42}$	69°
2. Pétrosilène (huile de persil) $C^{20}H^{42}$	69°
3. Amyrilène (beurre de cacao) $C^{30}H^{48}$	81-82°

(1) Voir E. André, *Bull. Sc. Pharm.*, 1920, t. 27, p. 153.
(2) Chapman, *Analyst.*, 1917, t. 42, p. 161.

II. — *Huiles et graisses d'animaux terrestres.*

Alcools.

Zoostérols.	F.
1. Cholestérol $C^{27}H^{46}O$	148°

III. — *Huiles et graisses d'animaux marins.*

Alcools (1).

	F.
1. Octodécylique $C^{18}H^{38}O$	59°
2. Cholestérol $C^{27}H^{46}O$	148°
3. Batylique $C^{20}H^{42}O^3$	69°
4. Sélachylique $C^{20}H^{40}O^3$	liquide

Carbures.

1. Isooctodécane $H^{18}H^{38}$	liquide
2. Squalène $C^{30}H^{50}$	liquide

J'arrive au terme du programme que je m'étais fixé pour ces deux conférences. Par son ampleur, le sujet dépassait de beaucoup le cadre que je me suis imposé. J'ai donc été obligé de passer sous silence bien des points intéressants. J'ai volontairement laissé dans l'ombre la partie technologique, et je ne vous ai parlé ni des méthodes d'extraction, ni de l'emploi des dissolvants chlorés, qui n'ont pas donné à l'usage tout ce qu'on attendait d'eux et dont la toxicité (2) est beaucoup plus grande qu'on ne l'avait dit. Je ne vous ai pas parlé non plus des méthodes d'épuration qui ont fait au cours de ces dernières années des progrès considérables, ni de beaucoup d'autres choses encore.

Il est une application des corps gras dont je dirai cependant un mot, c'est celle de l'emploi des huiles végétales comme combustible. Certaines régions de l'Afrique ne peuvent pas être mises en valeur faute de moyens de transport. Les animaux de trait n'y sont pas utilisables à cause des insectes dont la piqûre leur communique des maladies à trypanosomes, le portage est pour le moment le seul moyen de transport.

Le prix du pétrole qu'il faut amener de points éloignés du globe atteint sur les lieux 7 et 8 fois celui de l'huile de palme qui

(1) L'huile de cachalot, l'huile de rorqual rostré et le blanc de baleine sont généralement classés dans les cires et nous n'avons pas fait figurer leurs constituants sur ce tableau.

(2) L. Lewin, *Zeitt. d. Oele u. Fett. Ind*,. 1920, t. 40, p. 421; Chimie et Industrie, 1921, t. 6, p. 353.

est produite sur place. Le gouvernement belge soucieux d'exploiter sa belle colonie du Congo, fait étudier la construction de véhicules mécaniques capables d'utiliser les huiles végétales en remplacement de l'essence.

Dernièrement, un savant anglais, Sir William Pope (1), a fait à l'ouverture du Congrès de Chimie appliquée qui s'est tenu au Conservatoire des Arts et Métiers un discours fort éloquent. Dans une belle envolée oratoire, il se transportait par l'imagination vers l'époque où le gaspillage effréné que nous faisons de nos réserves de charbon et de pétrole nous obligerait à utiliser d'autres combustibles. Pour remplacer le capital que nous gaspillons si follement, disait-il, nous serons obligés d'utiliser les énormes quantités d'énergie que le soleil déverse sur notre globe; un des moyens les plus sûrs pour y parvenir sera de cultiver en grand les plantes oléifères dans les pays tropicaux. Alors nous utiliserons chaque année notre revenu, nous ne pourrons plus gaspiller notre capital; les nations qui auront su acquérir un vaste domaine colonial dans les régions chaudes du globe seront les plus puissantes.

La réalisation de ces vastes projets, dans lesquels l'imagination ne nuit point au sens pratique, ne s'imposera certainement pas dans un avenir immédiat. Notre tâche est plus modeste et mieux proportionnée à nos forces. A mesure que la civilisation se développe, l'importance des matières premières qui concourent au bien-être de l'homme ne fait que croître. Sans conteste, les corps gras tiennent parmi elles une place de premier plan. Usages médicaux, alimentation, soins d'hygiène et de propreté, industries du vêtement, industries du cuir, industries du bâtiment, et d'autres encore; toutes ces applications justifient suffisamment le grand nombre de recherches d'ordre botanique, zoologique et chimique dont les corps gras sont l'objet.

La chimie des matières grasses est née en France, nous devons malheureusement reconnaître que la part qui nous revient dans son développement actuel n'est point ce qu'elle devrait être. Il serait mal à propos de nous glorifier vainement du passé plus ancien ou de déplorer le passé récent, sachons tirer de l'un et de l'autre les enseignements qu'ils comportent en nous efforçant par un travail consciencieux et persévérant d'améliorer l'avenir.

(1) Chimie et Industrie, 1921, t. 6, p. 419.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 28 AVRIL 1922

Présidence de M. BLAISE, *président.*

Assemblée générale.

Les comptes de l'exercice 1921 et le budget prévisionnel pour 1922 sont approuvés à l'unanimité.

Séance ordinaire.

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidants :

M. J. TCHERNIAC, docteur ès sciences, fabricant de couleurs, 5, rue Nouvelle-Stanislas, Paris, 6e ;

M. R. Henri BIENAIMÉ, ingénieur chimiste, 141, avenue du Roule, à Neuilly-sur-Seine;

M. SCHWING, 15, rue Angélique-Vérien, à Neuilly-sur-Seine ;

M. FERRAUD, pharmacien principal des troupes coloniales.

Sont proposés pour être membres résidants :

M. de BROOLIE, secrétaire général de la Société de Physique, 29, rue Chateaubriand, à Paris, présenté par MM. UNBAIN et FOURNEAU ;

M. COMAR, fabricant de produits chimiques pharmaceutiques, 20, rue des Fossés-Saint-Jacques, Paris 5e, présenté par MM. BLAISE et FOURNEAU ;

M. LAPICQUE, professeur de physiologie à la Sorbonne, présenté par MM. G. BERTRAND et JAVILLIER.

Sont proposés pour être membres non résidants :

M. Pierre Bédos, préparateur à la Faculté des Sciences de Montpellier, présenté par MM. Godchot et Raynaud ;

M. E. Doumer, professeur à la Faculté de médecine, 67, rue Nicolas-Leblanc, à Lille, présenté par MM. Lambling et M. Polonowski ;

M. F. Morvillez, professeur agrégé à la Faculté de médecine et de pharmacie, 42, rue Caumartin, à Lille, présenté par MM. Gérard et M. Polonowski ;

M. Pariselle, professeur à la Faculté des Sciences de Lille, présenté par MM. Pélabon et Pascal ;

Don Eugenio Piñerua, professeur de chimie générale à la Faculté des Sciences, Amaniel 2, Madrid (Espagne) ;

Don Adolfo Gonzalez, professeur de chimie biologique à la Faculté de pharmacie, Farmacia 11, Madrid (Espagne);

Don David Valle Gil, licencié ès sciences, laboratoire de chimie biologique de la Faculté de pharmacie, Farmacia 11, Madrid (Espagne) ;

Don Fernando Diaz Aguirreche, étudiant en chimie, laboratoire de chimie biologique de la Faculté de pharmacie, Farmacia 11, Madrid (Espagne).

présentés par MM. Puyal et Fourneau.

M. le Dr O. C. Billeter, 20 Oberalpstrasse à Bâle (Suisse), présenté par MM. F. Fichter et Hackspill ;

M. le professeur Benito A. Buylla, calle Magdalena 2 à Oviedo (Espagne), présenté par MM. Fourneau et Madinaveitia ;

M. le Dr Adolfo Elias, à Rosario (Argentine), présenté par MM. A. Bado et E. Garcia.

M. le Dr A. Wróbel, professeur adjoint à l'Ecole polytechnique, 1, rue Supinski, à Lwów (Pologne) ;

M. S. Weyberg, professeur de minéralogie à l'Université, 4 Mikolaja, à Lwów (Pologne) ;

M. le Dr S. Weib, directeur de l'Institut pharmaceutique d'Etat, rue Chopin, 10, à Varsovie (Pologne);

MM. Szpilfogel, chimiste, Wola Krzysztopovska, à Piotrków (Pologne) ;

M. le Dr S. Niemczycki, professeur à la Faculté vétérinaire, 14, rue Konopicka, à Lwów (Pologne) ;

M. G. Leskiewicz, préparateur au Laboratoire de chimie organique de l'Université, 40 Graybowska, à Varsovie (Pologne) ;

Mlle Sophie Kolodziejska, préparatrice, 10, rue Gzacki, à Varsovie (Pologne);

M. W. J. Kaczkowski, assistant de technologie organique à l'Ecole polytechnique, 15, rue Mokotowska, à Varsovie (Pologne);

Mlle S. Janczak, préparatrice, 8, rue Topiel, à Varsovie (Pologne);

présentés par la Société chimique de Pologne.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

Les actualités de la chimie contemporaine, publiées sous la direction de M. Haller.

Annales des services techniques d'hygiène de la Ville de Paris.

Rapport sur les opérations du service d'inspection des établissements classés dans le département de la Seine pendant l'année 1920, de M. E. Portier.

Un pli cacheté a été déposé à la date du 7 avril 1922 par M. P. Freundler.

Un pli cacheté a été déposé par M. J. F. Durand à la date du 12 avril 1922.

Un pli cacheté a été déposé par M. J. Cathala à la date du 28 avril 1922.

M. le Président informe la Société du décès de notre collègue M. J. Ferrer, professeur de Chimie organique à la Faculté des Sciences de Séville, ami dévoué de la France.

Il fait part du décès de Ph. A. Guye dans les termes suivants :

Mes chers Collègues,

J'ai le vif regret de vous annoncer le décès de Ph. A. Guye, membre de notre Société depuis 1890, et de très bonne heure, membre correspondant de l'Institut, nous l'avions nommé membre d'honneur ; jamais ce titre ne fut mieux mérité.

Ayant fait ses études dans son pays natal, Guye vint en France et entra au Laboratoire de Friedel. Il y commença ses recherches sur l'activité optique et ces premiers travaux firent l'objet de sa thèse de Doctorat. Il revint alors à Genève comme professeur. L'œuvre que laisse Guye est considérable, je ne saurais la résumer en quelques mots. Je dois mentionner cependant les travaux importants qui ont trait à l'activité optique, rappeler la part considérable qu'il prit à la détermination des poids atomiques ainsi que

les études approfondies qu'il a publiées sur l'électrolyse et sur l'oxydation électrochimique de l'azote.

Guye ne fut pas seulement, d'ailleurs, un savant, il fut aussi un maître qui forma de nombreux élèves et nous sommes heureux de compter parmi eux quelques Français.

Mais l'hommage que je rends à la mémoire de Ph. Guye serait incomplet si je ne mentionnais en terminant qu'il fut un des meilleurs propagandistes de l'influence française. Soit seul, soit avec quelques collègues, il fonda deux journaux, dont l'un exclusivement de langue française : le *Journal de chimie physique*, et les *Helvetica chimica Acta*, affranchissant ainsi ses compatriotes de la tutelle allemande.

A titre de savant et d'ami de la France, sa mémoire nous restera doublement chère.

Réalisation économique de réactions oxydantes dans les usines d'acide nitrique synthétique. Applications.

M. Matignon montre l'intérêt qu'il y aurait à adjoindre aux usines de synthèse de l'acide nitrique, une petite usine chargée de fabriquer des produits chimiques par oxydation à l'aide de l'acide nitrique.

Lorsque l'acide nitrique agit comme agent d'oxydation, soit sur les corps minéraux, soit sur les corps organiques, tout l'azote combiné fort coûteux qui y est contenu passe dans les gaz résiduaires et se trouve totalement perdu. La réduction peut conduire à NO^2, N^2O^3, NO, N^2O, N^2, NH^3, etc., les produits de la réduction étant d'autant moins oxygénés que la température et la concentration sont toutes deux plus élevées.

Il est presque toujours possible, par une dilution convenable de l'acide, de ne pas dépasser le terme NO et par suite de recueillir tout l'azote résiduaire sous forme de vapeurs nitreuses faciles à retransformer en acide nitrique, en les envoyant simplement dans les tours d'absorption de l'usine. Dans ces conditions, il n'y a aucune dépense et l'oxydation se ramène à une oxydation par l'intermédiaire de l'air (les tours absorbent en effet 98-99 0/0 des vapeurs nitreuses).

L'intervention d'un acide étendu entraîne généralement une concentration et une évaporation finales, toutefois ces opérations sont purement gratuites en tant que calories consommées, car les usines de synthèse par l'air électrique sont loin de consommer toute la chaleur qu'elles récupèrent des gaz à leur sortie du four.

Toutes ces réactions d'oxydation se ramènent donc, comme dépenses essentielles, aux dépenses de main-d'œuvre et d'amortissement des appareils.

L'auteur prend deux exemples de fabrication qui donneront certainement des résultats intéressants, celle du sulfate de cuivre à partir du métal et celle de l'acide oxalique à partir du sucre ou des mélasses résiduaires ou même de la cellulose.

L'auteur a reconnu que la réaction bien connue de formation du sulfate de cuivre :

$$3Cu + 3SO^4H^2 + 2NO^3H = 3SO^4Cu + 2NO + 4H^2O$$

s'effectue pour des concentrations convenables d'une façon théorique et que tout l'azote est éliminé sous forme de bioxyde d'azote, donc entièrement récupérable.

Il en est de même pour la préparation de l'acide oxalique à partir du sucre, on a constaté également que dans des conditions déterminées, la réduction de l'acide n'allait pas au delà du terme bioxyde et que tout l'azote combiné était ainsi récupérable.

Sur le dosage du soufre dans les pyrites de fer.

La méthode généralement recommandée pour le dosage du soufre dans les pyrites consiste à le transformer en acide sulfurique au moyen de l'eau régale. Sur les conditions de cette réaction, les traités d'analyse donnent des indications très différentes et ils signalent comme un incident courant la mise en libberté de soufre.

M. Georges Chaudron s'est efforcé de déterminer les facteurs dont dépend cette séparation accidentelle du soufre (1). La marcassite ou les échantillons de pyrite contenant des sulfures de cuivre et de zinc donnent dès que la température d'attaque dépasse 60°, une séparation de soufre. Si la réaction se fait à froid, il y a toujours une oxydation totale du soufre ; cette méthode est donc à préconiser malgré l'inconvénient de la durée d'attaque, variant de 5 à 12 heures.

Sur les monochlorotoluènes.

MM. A. Wahl, G. Normand et G. Verkeylen ont étudié la chloruration du toluène en vue de la préparation d'o-chlorotoluène. Ils ont établi préalablement la courbe des points de fusion des mé-

(1) *C. R.*, 27 février 1922.

langes d'o- et de *p*-chlorotoluène purs, de façon à pouvoir déterminer la composition du mélange résultant de la chloruration du toluène. Ce mélange (chloruration en présence de Fe) renferme en moyenne 58 0/0 d'ortho et 42 0/0 de para. Le chlorure de plomb agit catalytiquement en orientant à chaud la chloruration vers le noyau en fournissant, avec du chlorure de benzyle, un mélange de chlorotoluènes contenant 62 0/0 d'ortho.

SÉANCE DU VENDREDI 12 MAI 1922

Présidence de M. BLAISE, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidants :

M. de BROGLIE, secrétaire général de la Société de Physique, 29, rue Chateaubriand, à Paris;

M. COMAR, fabricant de produits chimiques pharmaceutiques, 20, rue des Fossés-Saint-Jacques, Paris (5e) ;

M. LAPICQUE, professeur de physiologie à la Sorbonne.

Sont nommés membres non résidants :

M. Pierre BÉDOS, préparateur à la Faculté des Sciences de Montpellier ;

M. E. DOUMER, professeur à Faculté de médecine, 67, rue Nicolas-Leblanc, à Lille;

M. F. MORVILLEZ, professeur agrégé à la Faculté de médecine et de pharmacie, 42, rue Caumartin, à Lille;

M. PARISELLE, professeur à la Faculté des Sciences de Lille ;

Don Eugenio PIÑERUA, professeur de chimie générale à la Faculté des Sciences, Amaniel 2, Madrid (Espagne);

Don Adolfo GONZALEZ, professeur de chimie biologique à la Faculté de pharmacie, Farmacia 11, Madrid (Espagne);

Don David VALLE GIL, licencié ès sciences, laboratoire de chimie biologique de la Faculté de pharmacie, Farmacia 11, Madrid (Espagne);

Don Fernando DIAZ AGUIRRECHE, étudiant en chimie, laboratoire de chimie biologique de la Faculté de pharmacie, Farmacia 11, Madrid (Espagne) ;

M. le Dr O. C. Billeter, 20, Oberalpstrasse, à Bâle (Suisse);

M. le professeur Benito A. Buylla, calle Magdalena 2 à Oviedo (Espagne);

M. le Dr Adolfo Elias, à Rosario (Argentine), présenté par MM. A. Bado et E. Garcia;

M. le Dr A. Wróbel, professeur adjoint à l'Ecole polytechnique, 1, rue Supinski, à Lwów (Pologne);

M. S. Weyberg, professeur de minéralogie à l'Université, 4 Mikolaja, à Lwów (Pologne);

M. le Dr S. Weib, directeur de l'Institut pharmaceutique d'Etat, rue Chopin, 10, à Varsovie (Pologne);

MM. Szpilfogel, chimiste, Wola Krzysztopovska, à Piotrków (Pologne);

M. le Dr S. Niemczycki, professeur à la Faculté vétérinaire, 14, rue Konopicka, à Lwów (Pologne);

M. G. Leskiewicz, préparateur au Laboratoire de chimie organique de l'Université, 40 Graybowska, à Varsovie (Pologne);

Mlle Sophie Kolodziejsca, préparatrice, 10, rue Czacki, à Varsovie (Pologne);

M. W. J. Kaczkowski, assistant de technologie organique à l'Ecole polytechnique, 15, rue Mokotowska, à Varsovie (Pologne);

Mlle S. Janczak, préparatrice, 8, rue Topiel, à Varsovie (Pologne).

Sont proposés pour être membres résidants :

M. le Dr Grigaut, rue des Feuillantines, à Paris, présenté par MM. Fourneau et Tiffeneau;

M. Robert Castagné, licencié ès sciences, préparateur à l'Institut de biologie de la Faculté de médecine de Montpellier; Laboratoire de chimie organique du Collège de France, présenté par MM. Moureu et Lepape;

Mlle Alice Duchesne, ingénieur I. C. P., licenciée ès sciences, 7, rue du Château-d'Eau, Paris, 10e, présentée par MM. Delépine et Delange;

M. Michel Machebœuf, licencié ès sciences, externe en médecine des Hôpitaux de Paris, préparateur à la Faculté des Sciences, 1 *bis*, rue Plumet, Paris, 15e, présenté par MM. Bertrand et Javillier;

M. Constantin Patriakidis, 6, rue Racine, Paris, 6e, présenté par MM. Bertrand et Javillier;

M. Berrard, pharmacien, 3 *bis*, place de la Sorbonne, Paris, 5e, présenté par MM. Lebeau et Damiens;

M. Henri BURGEVIN, directeur de Laboratoire à l'Institut des recherches agronomiques, 106, rue de Miromesnil, Paris, 8e, présenté par MM. FOURNEAU et Ch. MOUREU ;

M. H. COLIN, professeur à l'Institut catholique, 74, rue de Vaugirard, présenté par MM. LEMOINE et MOUREU ;

Sont proposés pour être membres non résidants :

M. José Mariano MOTA Y SALADO, professeur à la Faculté des Sciences de Séville, présenté par MM. FOURNEAU et PUYAL;

M. Antonio de GREGORIO ROCASOLANO, professeur de chimie à la Faculté des Sciences de Saragosse, présenté par MM. FOURNEAU et MADINAVEITIA ;

M. Robert LENHOF, étudiant à l'Ecole de chimie de Mulhouse, présenté par MM. MATIGNON et BATTEGAY;

MM. CENTNERSZWER, W. M. FISCHER, E. ZARIN, professeurs; J. AUSCHKAP, O. LUTZ, A. LEEPIN, J. MAISIT, M. PRIMAN, docents et A. PETRIKALU, assistant à la Faculté chimique de l'Université de Riga (Lettonie);

présentés par MM. BLAISE et FOURNEAU.

M. P. J. LEEMANS, directeur de la Société générale métallurgique de Hoboken (Belgique), présenté par MM. Ch. MOUREU et LEPAPE.

La transformation du formiate de soude en oxalate.

En 1916, le prix de l'acide oxalique s'étant élevé à 16 fr. le kg (il coûtait 0 fr. 70 en 1914), il était intéressant de relier la préparation de cet acide à la production synthétique de l'acide formique à partir de l'oxyde de carbone et de la soude.

M. C. MATIGNON et Mlle G. MARCHAL reprirent l'étude de la décomposition du formiate de soude par la chaleur, faite déjà en 1880 par Merz et Weith, qui a lieu suivant les deux réactions suivantes :

$$2\,HCO^2Na = H^2 + CO + CO^3Na^2$$

$$2\,HCO^2Na = H^2 + C^2O^4Na^2$$

Ils opèrent avec du formiate de soude pur et du formiate à 90 0/0, à une température de 440° C, dans le vide, dans l'air et en présence de catalyseurs [NaOH,KOH,CO^3Na^2].

Ils arrivèrent aux conclusions suivantes :

1° La réaction est très rapide ;

2° Le vide n'améliore pas sensiblement le rendement en oxalate, surtout en présence de catalyseurs ;

3° Le formiate pur donne un rendement en oxalate de 47-57 0/0;

4° La soude et la potasse favorisent la transformation en oxalate, la proportion à recommander parait être de 2 0/0 de soude (rendement 90 0/0);

5° Le formiate commercial, contenant 1.38 0/0 de soude, donne un rendement en oxalate plus élevé (70 0/0) que le formiate pur ;

6° Le carbonate de soude n'a pas d'action catalytique, ce qui était à prévoir puisqu'il s'en forme dans la décomposition.

Des essais industriels furent entrepris, mais ils ont été interrompus par suite de la baisse du prix de l'acide oxalique pendant le deuxième semestre de 1916.

Autoxydation des composés sulfurés organiques.

M. Delépine rappelle que certains composés sulfurés organiques à soufre doublement lié possèdent l'oxyluminescence, par suite de leur autoxydation spontanée à l'air, à la température ordinaire.

Il expose les singularités de ces autoxydations, dont la plus remarquable est certainement qu'il n'y a jamais oxydation intégrale et même qu'il n'y a qu'une petite partie de la vapeur qui s'oxyde. De là découlent des expériences nombreuses dont il donne le détail.

Il signale enfin qu'il y a des substances empêchantes, comme l'éther, l'aldéhyde, d'autres indifférentes, comme l'alcool, et d'autres encore, excitantes, comme l'acide acétique.

Il pense que le corps autoxydable est lui-même son antioxygène, lorsque sa dose est suffisante. La tension de vapeur des corps sulfurés à la température ordinaire serait plus que suffisante pour arrêter l'autoxydation.

M. Mouneu, au nom de M. Dufraisse et au sien, profite de l'occasion offerte par la communication de M. Delépine pour faire connaître quelques résultats d'expériences du même ordre que poursuivent les deux auteurs :

1° L'hydroquinone, la pyrocatéchine, le gaïacol, ne semblent pas exercer une action appréciable sur la phosphorescence du thiosulfocarbonate de méthyle ;

2° Si l'on agite de petits fragments de phosphore avec de l'eau pure et de l'air dans un flacon à l'obscurité, l'atmosphère du flacon devient aussitôt phosphorescente, et ce phénomène bien connu

persiste aussi longtemps que dure l'agitation. En remplaçant dans cette expérience l'eau pure par des solutions aqueuses d'antioxygènes (hydroquinone, pyrocatéchine, gaïacol, etc.), on observe que la phosphorescence n'est plus continue ; elle apparaît de temps en temps sous forme d'éclairs, les intervalles étant d'autant plus longs (quelques minutes et plus) et la durée de l'éclair d'autant plus courte que les antioxygènes mis en œuvre sont plus actifs et leurs solutions plus concentrées.

Société chimique de France. — Section de Marseille

SÉANCE DU 6 AVRIL 1922

Présidence de M. RIVALS, *président*.

Le procès-verbal de la précédente séance est lu et adopté.

M. TIAN fait une communication sur ses recherches de thermostatique, intitulée *Contribution à l'étude du réglage des thermostats*.

Le but initial de ces recherches, entreprises à propos de l'hydrolyse lente des sels (1), était de perfectionner et de simplifier les thermostats actuels en vue d'expériences de longue durée. Ces recherches étaient à peine commencées, que l'auteur s'est rendu compte combien une analyse attentive des phénomènes thermiques qui se présentent pendant le réglage était nécessaire. Jusqu'ici la littérature relative à ce sujet, quoique très étendue, ne mentionne que des descriptions d'appareils sans étude détaillée et systématique de leur fonctionnement. Des recherches sur la sensibilité et la fidélité du réglage ont paru utiles ; quoique forcément encore incomplètes, elles ont déjà conduit à des résultats intéressants.

Voici les conclusions de la première partie de ce travail.

1° Il y a lieu dans l'étude d'un thermostat, de considérer et de mesurer correctement, à chaque instant, non seulement la température de l'enceinte utile, mais celle du régulateur. Cette mesure est très possible comme il est montré ;

2° La constance de la *température thermostatique* exige la

(1) L'hydrolyse lente des sels, *J. de Chim. phys.*, nov. 1921.

fidélité du régulateur et l'*indépendance de la température thermostatique vis-à-vis de la température ambiante* : il est indiqué comment, dans certains thermostats rationnellement construits, on peut éliminer complètement cette dernière influence ;

3° Il faut établir une distinction entre la *sensibilité propre* du régulateur et la *sensibilité apparente* du réglage. Cette dernière sensibilité est toujours plus petite. La différence D entre l'amplitude ε des oscillations thermiques nécessaires au fonctionnement du régulateur et celle E qu'il présente effectivement, caractérise le *déséquilibre thermique du thermostat*. C'est une constante pour un thermostat donné ayant des vitesses de chauffage et de refroidissement déterminées et dans lequel on fait varier la sensibilité du régulateur. Cette constante est la somme de deux termes respectivement proportionnels aux deux vitesses. Toutefois, si l'on se sert de régulateurs de plus en plus sensibles, la quantité D ne serait plus constante et varierait en sens inverse de leur sensibilité ; mais il y a alors une disproportion de plus en plus grande entre la sensibilité propre $\frac{1}{\varepsilon}$ du régulateur et la sensibilité apparente $\frac{1}{E}$ du réglage.

4° Quoique les oscillations thermiques puissent être très amorties avant d'atteindre le bain thermostatique et que la *sensibilité effective* du réglage soit ainsi bien inférieure à sa sensibilité apparente, il y a lieu, pour avoir un thermostat fidèle, *d'exiger un réglage apparent très sensible*. Les thermostats ayant un grand déséquilibre thermique ne peuvent avoir un réglage précis que par l'emploi de régulateurs dont la sensibilité propre est extrêmement grande. Il est au contraire possible d'obtenir un réglage aussi précis et *plus sûr* en employant des régulateurs ne comportant ni tubes très capillaires, ni liquides très dilatables en volume considérable, mais seulement quelques cc. de mercure, *si l'on réduit convenablement le déséquilibre thermique*.

La parole est ensuite donnée à M. Berg.

M. Berg a étudié l'action du brome sur les bases de Schiff dérivant de la condensation des aldéhydes isobutyrique et benzoïque avec l'isobutylamine et l'aniline. Lorsque la base de Schiff employée contient un groupe phényle directement fixé sur l'azote, l'action du brome se porte sur ce noyau et donne un produit de substitution qui reste uni à l'acide bromhydrique formé en même

temps : la benzylidène-aniline fournit au sein du benzène le bromhydrate de benzylidène *p*-bromaniline.

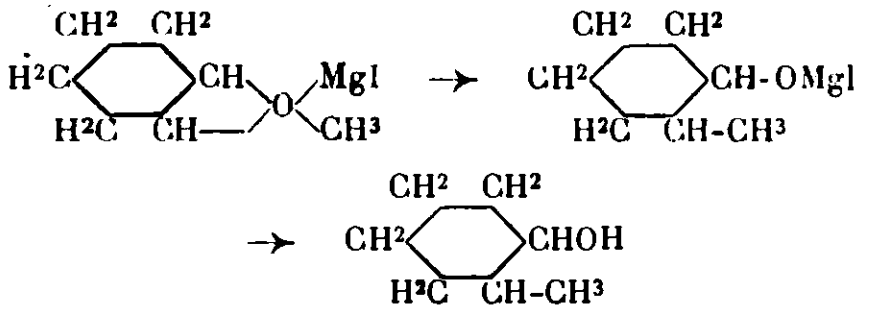
Dans les autres cas, le brome se fixe sur la double liaison et on obtient un produit d'addition rouge orangé assez stable, mais cédant très facilement la totalité de son brome qui se comporte presque comme s'il était libre.

Au contact de l'eau, le produit se scinde par hydratation en acide bromhydrique, aldéhyde et amine monobromée à l'azote.

Société chimique de France. — Section de Montpellier.

SÉANCE DU 30 MARS 1922

M. GODCHOT fait connaître les résultats qu'il a obtenus en collaboration avec M. BÉDOS, en étudiant l'action des organomagnésiens sur l'oxyde de cyclohexène. Par action de l'iodure de méthylmagnésium sur ce composé, on obtient les réactions suivantes :



On obtient ainsi l'ortho-méthylcyclohexanol bouillant vers 163-164° : oxydé, en effet, par l'acide chromique, cet alcool fournit, comme l'ont indiqué MM. Sabatier et Mailhe, l'orthométhylcyclohexanone bouillant à 162-163° et dont la semicarbazone fond à 191°.

Cependant, l'orthométhylcyclohexanol préparé par nous, bien qu'il donne par oxydation la même cétone, est sensiblement différent de celui obtenu par hydrogénation de l'ortho-crésol. Ce fait résulte des considérations suivantes : la phénylurethane de notre alcool fond à 81-82° ; son phtalate acide est fusible vers 99-100°. Or la phénylurethane de l'ortho-méthyl-cyclohexanol, décrite par MM. Sabatier et Mailhe est fusible à 104° ; de même son phtalate acide, que nous avons préparé pour la première fois, fond à 117-118°. De plus, ces combinaisons sont bien moins solubles que

celles obtenues par nous avec l'orthométhylcyclohexanol préparé à l'aide de l'oxyde de cyclohexène.

Pour expliquer ces notables divergences dans les points de fusion et dans les solubilités de ces produits très bien cristallisés et caractéristiques, nous pensons qu'il est infiniment probable que nous avons obtenu un orthométhylcyclohexanol, isomère de celui préparé par hydrogénation de l'orthocrésol, et que cet isomère qui ne peut être qu'un isomère de position, peut être regardé comme l'isomère cis.

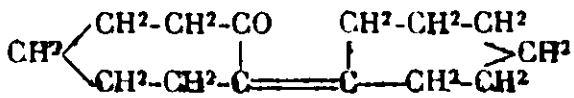
Nous nous proposons de poursuivre nos recherches en vue de généraliser les faits que nous signalons aujourd'hui.

M. Godchot fait connaître les résultats obtenus, en collaboration avec M. Brun, dans la série de la subérone.

La subérone qui nous a servi de matière première a été obtenue en utilisant la technique indiquée par M. Godchot (1). Elle bouillait à 180° sous la pression atmosphérique.

En soumettant cette cétone cycloheptanique à l'action condensante de l'hydrure de calcium, nous avons obtenu la cétone doublée correspondante, ou *cycloheptylidène cycloheptanone* $C^7H^{12}=C^7H^{10}O$. Le mode opératoire a été décrit par MM. Godchot et Taboury dans une communication précédente.

Cette cétone bicyclique non saturée est un liquide d'odeur faiblement mentholée, bouillant vers 143-145° sous 8 mm.; sa densité à 14° est égale à 0,9936 et son indice de réfraction par rapport à la raie D, à la même température est égal à 1,5144. La réfraction moléculaire trouvée est donc 62,45; la réfraction calculée pour le composé $C^7H^{12}=C^7H^{10}O$ étant de 62,11. Ce composé a donc la formule de constitution suivante :

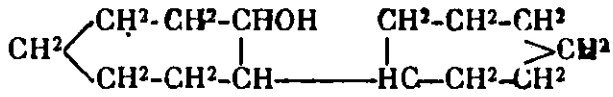


Nous avons obtenu ensuite l'alcool secondaire correspondant à cette cétone, ou *cycloheptylcycloheptanol* $C^7H^{13}=C^7H^{12}OH$, par hydrogénation au moyen de l'alcool absolu et du sodium.

C'est un liquide d'odeur peu prononcée, bouillant vers 158-160°, sous 20 mm., ayant pour densité à 13°, 0,9908, et pour indice de réfraction par rapport à la raie D, et à la même température 1,5133. La réfraction moléculaire trouvée est donc 63,74; la réfraction calculée pour $C^7H^{13}=C^7H^{12}OH$ étant 63,86.

(1) *C. R.*, t. 171, p. 1387; 1920.

La formule de ce nouvel alcool est donc :



Nous n'avons pu obtenir ni la phényluréthane de cet alcool, ni la semicarbazone de la cétone correspondante. Nous attribuons cet insuccès à un empêchement stérique, très souvent observé dans le cas de certaines cétones et de certains alcools cycliques substitués en ortho.

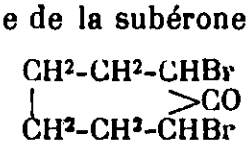
En utilisant la technique de M. Béhal (1) nous avons pu, par contre, préparer l'éther allophanique de l'alcool, éther qui, après cristallisation dans l'alcool absolu, se présente sous forme de belles aiguilles blanches, fusibles vers 183° et dont l'analyse répond à la formule :

$$C^{14}H^{25}\text{-}O\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH^2$$

	Trouvé.	Calculé.
N 0/0	9.37	9.45

Au cours de ces recherches nous avons été amenés, incidemment, à étudier l'action du brome sur la subérone. 4 atomes de brome, en solution dans un grand excès de tétrachlorure de carbone, agissant sur une molécule de subérone dans le même dissolvant, donnent, à froid, de belles aiguilles de *dibromosubérone* : $C^7H^{10}OBr^2$, fusibles vers 68°.

La stabilité de ce composé nous conduit à le considérer comme un éther dibromhydrique de la subérone, dont la formule serait :



Ce composé, traité par la soude, à froid, donne une substance sirupeuse, incristallisable, se décomposant par distillation, réduisant la liqueur de Fehling et qui doit être une cycloheptanediolone.

M. le Dr Fonzes-Diacon fait la communication suivante sur les vins anormaux de 1921 :

L'excès de potasse que j'ai signalé avec d'autres auteurs, n'est pas la seule anomalie présentée par certains vins de la région méridionale récoltés en 1921, à la suite de pluies abondantes survenues après une longue période de sécheresse intense.

Un autre caractère a frappé les chimistes qui ont analysé ces

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), t. 25, p. 473.

vins peu de temps après leur sortie de la ouve ; leur acidité allait en décroissant avec rapidité sans qu'il y ait dépôt concomitant de crème de tartre.

MM. Ventre et Bouffard (1), cherchant l'explication de ce phénomène dans l'excès de potasse qu'ils renfermaient, ont émis l'hypothèse que l'absorption par les colloïdes, particulièrement abondants dans les vins de cette année, y jouerait le principal rôle.

A l'appui de cette thèse, ils démontrent expérimentalement qu'un colloïde, tel que l'ovalbumine, ajouté à un vin synthétique, retient par adsorption la crème de tartre qui se dépose alors bien plus lentement que dans le même vin sans albumine.

Mais il me parait que cette action doit avoir pour effet de ralentir plutôt la diminution normale de l'acidité du vin qui résulte d'un lent dépôt de crème de tartre et non de la hâter ainsi qu'il a été observé dans les vins anormaux de cette année.

Il me semble qu'une explication beaucoup plus simple peut être donnée de ce phénomène.

Dans les vins normaux, caractérisés par un excès plus ou moins grand d'acide tartrique par rapport à la potasse, l'acide carbonique dont ils sont saturés dans les premiers temps disparait assez facilement surtout si on les chauffe quelque peu, comme le veut la méthode officielle avant d'en titrer l'acidité totale ; d'autre part, en année normale, les vins ne sont portés au laboratoire qu'au bout d'un certain temps, alors qu'ils présentent un commencement d'altération qui fait craindre pour leur bonne tenue ; l'acide carbonique s'en est le plus souvent presque complètement dégagé et n'intervient que faiblement dans la valeur de l'acidité totale.

Cette année, dès le début, les vins récoltés après les pluies ont présenté de tels caractères de faiblesse qu'ils ont afflué au laboratoire ; or, dans ces vins, la teneur anormalement élevée en potasse a changé les conditions d'équilibre chimique ordinaires.

Cet excès de base vis-à-vis de l'acide tartrique et de l'acide carbonique a permis la fixation d'une plus forte proportion de ce dernier qui est alors entré, d'une façon appréciable dans la détermination de l'acidité totale du vin ; mais cet acide carbonique, mal fixé, s'est ensuite dégagé assez rapidement, bien que plus lentement que dans les vins normaux, phénomène qui a donné cette impression d'une diminution anormalement rapide de l'acidité signalée par quelques chimistes.

J'ai pu observer que l'acidité de l'un de ces vins passait de

(1) Ventre et Bouffard, *Progrès agricole*, n° 6 et 7 février 1922.

5,58 à 4,70 quand on le chauffait pendant un temps assez prolongé sur un bain-marie.

Voici donc que la constitution anormale de certains vins méridionaux, qui se traduit par une faiblesse générale des éléments constitutifs, avec toutefois excès de potasse — excès si on considère cet élément comme devant exister normalement dans les vins sous la forme de crème de tartre accompagnée, en général. d'un léger excès d'acide tartrique — va jeter le trouble dans l'esprit de bien des experts et ce trouble sera accentué encore du fait qu'un œnologue des plus distingués, M. Semichon (1), vient de signaler que dans ces vins anormaux la méthode officielle de dosage du tartre est en défaut.

Mais ce chimiste a étudié les vins *suranormaux* de la région de l'Aude, provenant de vignes inondées dont les grappes étaient, en partie, recouvertes d'un enduit limoneux.

Ces matières terreuses, entraînées par le moût, ont provoqué un déséquilibre plus grand encore dans la composition du vin dont l'acide tartrique a été en partie précipité par le calcaire du limon ; dans de tels vins, son observation est sans doute justifiée.

Mais, pour les vins plus simplement anormaux de la région méridionale où les pluies n'ont pas été accompagnées d'inondations bourbeuses, je n'ai constaté aucune différence appréciable dans l'application des deux méthodes, à condition d'élever suffisamment la dose d'acide tartrique dans le dosage de la potasse totale ; toutefois, je donne la préférence à la méthode de Pasteur-Reboul qui a l'avantage de n'employer ni alcool fort, ni éther, considération fort appréciable pour le budget d'un laboratoire par les temps qui courent.

M. Canals indique l'hydrolyse du saccharose dans la liqueur cupro-alcaline. Un mémoire détaillé sera présenté au *Bulletin*.

Société chimique de France. — Section de Nancy.

SÉANCE DU SAMEDI 29 AVRIL 1922.

Présidence de M. Guntz, *président*.

MM. A. Guntz et F. Benoit : *Sur la chaleur de formation de la chaux*. — Les nombres donnés pour la chaleur de formation de

(1) M. Semichon, *An. des falsific.*, n° 159, janvier 1922.

la chaux ($Ca + O = CaO$) varient suivant les auteurs de 131 cal. à 160 cal. MM. Guntz et Benoit ont repris cette mesure et ont trouvé pour cette valeur le nombre $152^{cal},8$. Ce nombre est sensiblement d'accord avec le résultat expérimental antérieur $151^{cal},9$ de MM. Guntz et Benoit.

MM. G. Vavon et A. Husson exposent leurs recherches sur la catalyse par le noir de platine. L'hydrogénation ne se fait que si l'on emploie un poids de Pt, supérieur à une certaine limite, limite dépendant de la nature, du volume du solvant et de la nature du corps étudié. Ce *seuil* d'hydrogénation est dû, au moins en grande partie, à des traces d'impuretés contenues dans les solvants, même soigneusement rectifiés.

On peut enlever ces impuretés par une agitation préalable sur du noir de Pt. Par addition graduelle d'un poison connu (CS^2) à un solvant pur, on retrouve les mêmes résultats : toutes choses égales d'ailleurs, le poids de CS^2 à ajouter pour empêcher l'hydrogénation varie avec la nature du corps (Ex. $0^{mgr},4$ pour l'acétophénone, $1^{mgr},2$ pour le cyclohexène, en employant 100 cc. d'alcool, $0^{gr},2$ de Pt).

Chaque corps, pour s'hydrogéner, exige un Pt d'activité supérieure à une certaine valeur : ainsi un platine devenu incapable d'hydrogéner l'acétophénone, hydrogène facilement du cyclohexène ou du nitrobenzène. Si on explique la catalyse par la formation transitoire d'un hydrure de platine, il faudra admettre pour cet hydrure des propriétés variables selon l'échantillon de platine et, de ce fait, faire appel aux interprétations de la catalyse dites physiques.

M. Darmois présente quelques remarques sur l'utilisation des mesures de dispersion rotatoire pour la détermination de la composition des mélanges de corps actifs. Il rappelle qu'il a indiqué en 1908 et 1909 (1) une méthode permettant de décider si un mélange contient deux ou plusieurs constituants actifs. Elle consiste essentiellement à mesurer la rotation des mélanges pour deux radiations au moins; on porte sur deux droites parallèles quelconques les pouvoirs rotatoires des mélanges de deux corps actifs pour les 2 couleurs et on joint 2 à 2 les points correspondants au même mélange. Ces droites sont concourantes s'il y a deux composants et si la règle d'additivité de Biot s'applique. De même

(1) *C. R.* 20 juillet 1908 et 2 nov. 1909.

si on construit les courbes de dispersion rotatoire des différents mélanges, elles forment un faisceau linéaire de courbes telles qu'une courbe quelconque divise l'intervalle de 2 courbes données dans un rapport constant. L'auteur a utilisé ces principes en particulier pour déterminer la composition des pinènes extraits des essences de térébenthine, des borméols synthétiques.

M. Bruhat a pu montrer de même que les particularités du pouvoir rotatoire de l'acide tartrique s'expliquaient en admettant que les solutions et l'acide surfondu étaient des mélanges en proportion variable de 2 formes différentes. M. de Mallemann a prolongé les résultats de M. Bruhat pour les solutions d'acide chargées de sels neutres. Récemment enfin, M. G. Dupont a utilisé la même méthode pour débrouiller rapidement la question des acides pimariques. Or, en 1913, MM. Armstrong et Walker ont publié (1), un mémoire où les mêmes idées sont appliquées, sous une forme d'ailleurs moins précise et seulement différente dans l'interprétation graphique, à des mélanges d'isomères dynamiques d'un même corps. Plusieurs mémoires ont paru depuis dans les périodiques anglais sans qu'aucune référence soit faite aux travaux rappelés ci-dessus. L'auteur tient à réagir contre une tendance qui consiste à arrêter à Biot et Pasteur les travaux français sur ces questions.

Société chimique de France. — Section de Strasbourg.

SÉANCE DU 29 MARS 1922

Présidence de M. LABORDE, *président.*

M. STAHLING, au cours de recherches sur la radioactivité de l'uranium, avait constaté que des échantillons d'oxyde vert d'urane, préparés par calcination de divers sels d'uranium, présentaient des activités décroissant avec le temps, fait en apparence contradictoire avec les théories admises. (*C. R.*, t. 169, p. 1036.)

Cette contradiction a été levée.

Ainsi que l'a montré M. Staehling (*C. R.*, t. 173, p. 1468), les préparations d'oxydes vert d'urane, produites suivant les méthodes

(1) *P. R. S. Lond.* (A) t. 88, p. 388-403.

indiquées par les auteurs, à des températures relativement peu élevées (600° environ), s'hydratent lentement à l'air au cours des années. Cette hydratation agit sur la densité superficielle des atomes d'uranium et explique les diminutions d'activité constatées.

Il résulte de ces faits que ces préparations ne se prêtent pas à l'établissement de plateaux-étalons, tels qu'ils sont utilisés fréquemment dans les laboratoires de radioactivité. Pour la confection de ces étalons, il y a lieu d'employer exclusivement les oxydes noirs, préparés à haute température, qui ne s'hydratent pas et sont seuls constants.

D'ailleurs M. Lebeau a confirmé depuis ces résultats (*C. R.*, t. **174**, p. 388) par des constatations d'ordre purement chimique et montré de plus que cette hydratation est due à la présence dans les oxydes verts U^3O^8 de quantités variables d'oxyde jaune UO^3, hydratable, lequel « en contradiction avec ce qui est généralement admis résiste à la calcination au rouge sombre ».

MM. H. Gault et R. Weick résument les résultats que leur a fourni l'étude *chimique* des trois formes isomériques de l'éther phénylpyruvique et rappellent qu'au cours de ces recherches, ils n'ont pu détacher que quatre réactions de différenciation des éthers α, β et γ, toutes les autres réactions étant communes aux trois modifications.

L'étude *réfractométrique*, par contre, a permis de fixer définitivement la constitution des trois éthers. La détermination des constantes réfractométriques en solution toluénique et le calcul des réfractions moléculaires d'après la formule de Lorenz-Lorentz a permis d'assigner à l'éther γ la formule cétonique de l'éther phénylpyruvique et à l'éther β, par contre, la formule tautomère énolique. En raison de la rapidité avec laquelle les solutions d'éther α s'oxydent à l'air, l'étude réfractométrique de cette modification n'a pu être effectuée. Si l'on tient compte cependant du fait que cet éther a fourni dans toutes les réactions chimiques auxquelles il a été soumis, les mêmes résultats que l'éther β, on est conduit à le considérer comme la deuxième forme énolique de l'éther phénylpyruvique.

Il n'a pas été possible jusqu'à présent de distinguer la forme *cis* de la forme *trans* de ces deux éthers.

MM. H. Gault et A. Schaeffer signalent quelques applications de la méthode de détermination des points de trouble à température constante, mise en œuvre dans des conditions différentes de celles qui ont été indiquées jusqu'à présent.

M. VOLMAR, continuant ses recherches sur l'action photocatalytique des suspensions métalliques colloïdales stabilisées, a étudié l'influence de la nature chimique du colloïde et de sa dilution sur la vitesse de photolyse des corps organiques à fonction oxygénée.

L'ordre d'activité des métaux essayés a été :

Palladium. Platine. Argent. Iridium. Rhodium. Or.

Cette action, indépendante de la teneur en colloïde pour une dilution suffisante, diminue rapidement quand cette teneur augmente et dépasse 2 0/0, par suite de la forte coloration communiquée au mélange.

M. VOLMAR et Mlle CHARDEYRON, reprenant, en vue de recherches ultérieures, les travaux de Marquart et de Challenger, ont cherché à appliquer la méthode magnésienne à la préparation de dérivés organiques du bismuth, de la série grasse. Ils ont obtenu :

1° Par action de 1 molécule de bromure de bismuth sur 3 molécules d'iodure de méthylmagnésium, le triméthylbismuth $(CH^3)^3Bi$, qui, par action ultérieure d'un excès de $BiBr^3$, conduit au dérivé dibromé $CH^3.BiBr^2$, fondant à 214° (Marquart) ;

2° Par action de 1 molécule de bromure de bismuth sur 1 molécule de méthylmagnésium, ce dérivé dibromé CH^3BiBr^2 lui-même, mais avec de faibles rendements, par suite de son altérabilité par l'eau et les acides.

MM. BOTOLFSEN et REMY, ont présenté un four à vide pour les hautes températures, à filaments de tungstène ou molybdène, qui, ne demandant qu'un faible ampérage et un voltage ordinaire, peut trouver des applications dans tous les laboratoires chimiques ne possédant pas d'installation électrique spéciale. Une étude d'un couple thermoélectrique molybdène-tungstène est commencée.

M. HACKSPILL en présentant à la Société un thermomètre étalon offert à la Faculté des Sciences par Mme Baudin, veuve du regretté constructeur, fait l'historique de la maison Baudin fondée en 1852, et d'où sont sortis les premiers thermomètres au 1/50° de degré, ceux en verre recuit pour la mesure des températures jusqu'à 450°, enfin les thermomètres à isopentane gradués de +30 à —200°.

Renouvellement du Bureau pour 1922.

Président : M. L. HACKSPILL.
Secrétaire : M. BATT.
Trésorier : M. RÉMY.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 39. — Densités et indices de réfraction, à 15°, des mélanges eau-alcool-éther (1); par MM. A. SANFOURCHE et A. M. BOUTIN.

(10.4.1922.)

Continuant nos recherches sur les mélanges eau, alcool, éther, nous avons été amenés à en déterminer les densités et les indices de réfraction à 15°.

Ces déterminations ont été effectuées dans le but de faciliter les analyses de ces mélanges par des méthodes physiques.

Appareils employés. — Pour la densité nous avons utilisé la balance de Mohr, et pour les indices de réfraction le réfractomètre à immersion de Pullfrich construit par Zeiss.

Nous avons ainsi obtenu les indices exprimés par les chiffres figurant sur l'échelle de cet appareil. Nous les avons ensuite transformés par le calcul en indices de réfraction pour la lumière blanche et par rapport à la raie D, tels qu'ils sont habituellement exprimés.

Les tableaux qui suivent portent les deux chiffres.

Constantes à 15° des corps employés.

Eau distillée :

Densité, 0,9995.
Indice de réfraction, 1,33339.
Chiffre de l'échelle de Zeiss, 15,5.

Alcool :

Densité, 0,795 correspondant à 99,9 de l'alcoomètre de Gay-Lussac.
Indice de réfraction, 1,36366.
Chiffre de l'échelle de Zeiss, 97,2.

Éther :

Densité, 0,719.
Indice de réfraction, 1,35513.
Chiffre de l'échelle do Zeiss, 74,3.

(1) Travail effectué au laboratoire de la poudrerie de Saint-Médard et transmis au Service des poudres le 20 janvier 1917.

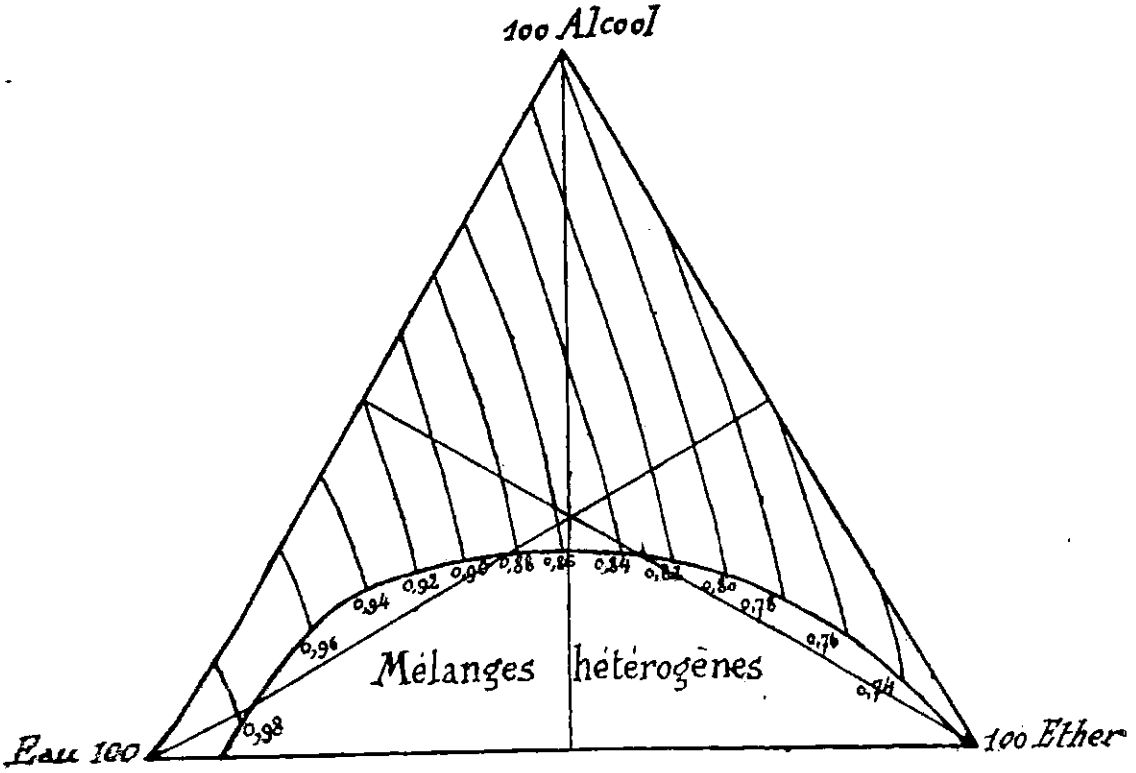


Diagramme des densités

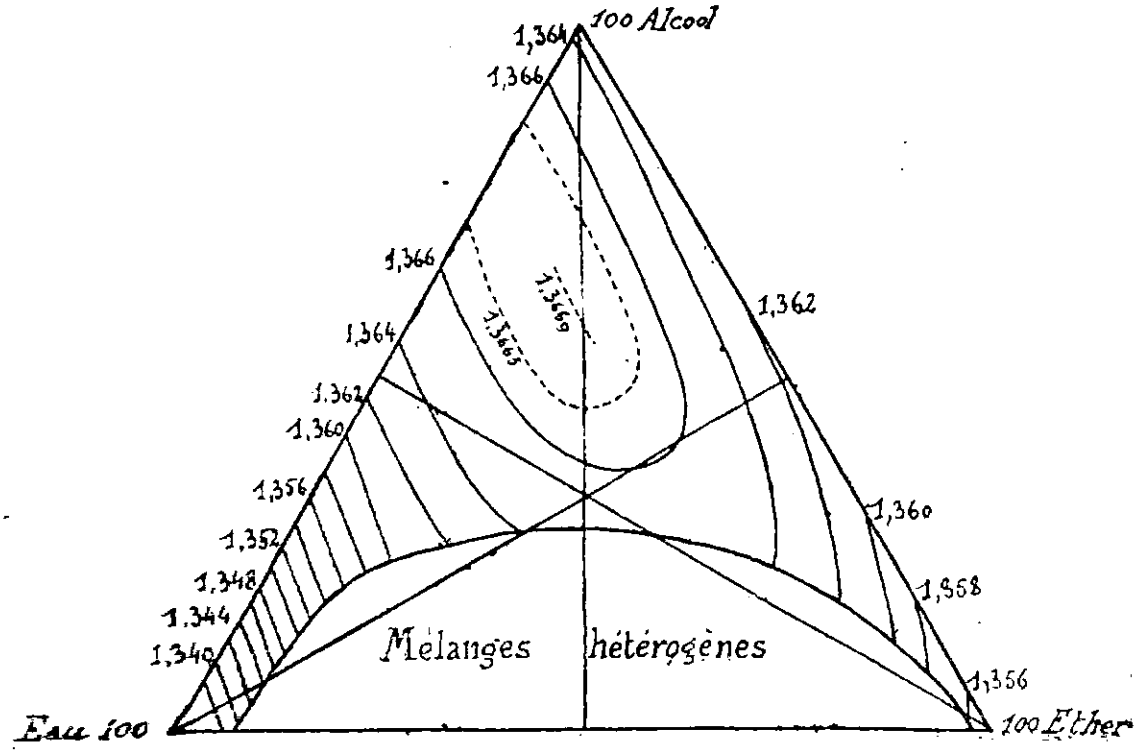


Diagramme des indices de réfraction

Ces corps sont en conséquence aussi voisins de la pureté chimique qu'il est possible de les obtenir.

Eau 0/0.	Alcool 0/0.	Éther 0/0.	Densité.	Densité.	Échelle de Zeiss.
95	5	0	0,990	1,336670	24,0
90	10	0	0,983	1,340290	33,5
85	15	0	0,977	1,344184	43,8
80	20	0	0,971	1,348246	54,7
75	25	0	0,965	1,351579	63,7
70	30	0	0,958	1,354574	71,9
65	35	0	0,949	1,357348	79,3
60	40	0	0,939	1,359516	85,6
55	45	0	0,930	1,361378	90,8
50	50	0	0,920	1,363050	95,5
45	55	0	0,908	1,364120	98,8
40	60	0	0,897	1,365070	101,2
35	65	0	0,885	1,365980	103,8
30	70	0	0,873	1,366135	105,1
25	75	0	0,8605	1,366715	105,9
20	80	0	0,849	1,366875	106,3
15	85	0	0,837	1,366645	105,7
10	90	0	0,8235	1,366159	104,3
5	95	0	0,810	1,365000	101,0
95	0	5	0,989	1,337506	26,2
90	5	5	0,982	2,341240	36,0
85	10	5	0,976	1,345111	46,3
80	15	5	0,970	1,348841	56,3
75	20	5	0,963	1,352272	65,6
70	25	5	0,936	1,355294	73,9
65	30	5	0,946	1,357860	81,0
60	35	5	0,937	1,359837	86,5
55	40	5	0,927	1,361313	90,7
50	45	5	0,916	1,362945	95,2
45	50	5	0,904	1,364174	98,6
40	55	5	0,891	1,365212	101,7
35	60	5	0,882	1,366120	104,2
30	65	5	0,870	1,366540	105,4
25	70	5	0,858	1,366785	106,1
20	75	5	0,846	1,366855	106,3
15	80	5	0,834	1,366680	105,8
10	85	5	0,821	1,366225	104,5
5	90	5	0,807	1,365070	101,2
0	95	5	0,792	1,363590	97,0

Eau 0/0.	Alcool 0/0.	Éther 0/0.	Densité.	Indices.	Échelle de Zeiss.
70	20	10	0,953	1,355510	74,5
65	25	10	0,914	1,357860	81,0
60	30	10	0,933	1,360128	87,3
55	35	10	0,923	1,361630	91,5
50	40	10	0,912	1,363158	95,8
45	45	10	0,901	1,364360	99,2
40	50	10	0,890	1,365280	101,8
35	55	10	0,879	1,366155	104,3
30	60	10	0,867	1,366540	105,4
25	65	10	0,855	1,366820	106,2
20	70	10	0,843	1,366855	106,3
15	75	10	0,831	1,366715	105,9
10	80	10	0,818	1,366225	104,5
5	85	10	0,804	1,365105	101,3
0	90	10	0,789	1,363554	96,9
60	25	15	0,930	1,359732	86,2
55	30	15	0,919	1,361558	91,3
50	35	15	0,909	1,363050	95,5
45	40	15	0,898	1,364185	98,7
40	45	15	0,888	1,365245	101,7
35	50	15	0,876	1,366190	104,4
30	55	15	0,864	1,366505	105,3
25	60	15	0,852	1,366855	106,3
20	65	15	0,840	1,366925	106,5
15	70	15	0,8275	1,366680	105,8
10	75	15	0,8145	1,366225	104,5
5	80	15	0,801	1,365105	101,3
0	85	15	0,786	1,363302	96,2
50	30	20	0,904	1,362800	94,8
45	35	20	0,894	1,364115	98,5
40	40	20	0,883	1,365175	101,5
35	45	20	0,872	1,366050	104,0
30	50	20	0,861	1,366575	105,5
25	55	20	0,849	1,366855	106,3
20	60	20	0,836	1,366960	106,6
15	65	20	0,824	1,366645	105,7
10	70	20	0,8115	1,366050	104,0
5	75	20	0,797	1,365070	101,2
0	80	20	0,7825	1,363230	96,0

Eau 0/0.	Alcool 0/0.	Éther 0/0.	Densité.	Indices.	Échelle de Zeiss.
45	30	25	0,8885	1,363695	97,3
40	35	25	0,879	1,364820	100,5
35	40	25	0,868	1,365840	108,4
30	45	25	0,856	1,366400	105,0
25	50	25	0,844	1,366820	106,2
20	55	25	0,832	1,366890	106,4
15	60	25	0,820	1,366610	105,6
10	65	25	0,807	1,365910	103,6
5	70	25	0,7935	1,364856	100,6
0	75	25	0,779	1,362905	95,0
40	30	30	0,873	1,364150	98,6
35	35	30	0,8625	1,365350	102,0
30	40	30	0,852	1,366190	104,4
25	45	30	0,8405	1,366610	105,6
20	50	30	0,828	1,366750	106,0
15	55	30	0,8165	1,366540	105,4
10	60	80	0,804	1,365870	103,5
5	65	30	0,7905	1,364640	100,0
0	70	30	0,779	1,362765	94,7
35	30	35	0,858	1,364712	100,2
30	35	35	0,847	1,365700	103,0
25	40	35	0,836	1,366365	104,9
20	45	85	0,825	1,366575	105,5
15	50	35	0,813	1,366310	104,6
10	55	35	0,800	1,365455	102,3
5	60	35	0,7865	1,364360	99,2
0	65	35	0,772	1,362310	93,4
30	30	40	0,8415	1,365105	101,3
25	35	40	0,8315	1,365875	103,5
20	40	40	0,821	1,366190	104,4
15	45	40	0,8085	1,366085	104,1
10	50	40	0,7965	1,365350	102,0
5	55	40	0,7825	1,364010	98,2
0	60	40	0,768	1,361990	92,5

Eau 0/0.	Alcool 0/0.	Éther 0/0.	Densité.	Indices.	Échelle de Zeiss.
25	30	45	0,827	1,365280	101,8
20	35	45	0,817	1,365875	103,5
15	40	45	0,8055	1,365805	103,3
10	45	45	0,793	1,365140	101,4
5	50	45	0,7795	1,363835	97,4
0	55	45	0,765	1,361954	92,4
20	30	50	0,8125	1,365420	102,2
15	35	50	0,801	1,365385	102,1
10	40	50	0,789	1,364856	100,6
5	45	50	0,7755	1,363554	96,9
0	50	50	0,761	1,361630	91,5
15	30	55	0,797	1,364856	100,5
10	35	55	0,785	1,364325	99,1
5	40	55	0,772	1,363050	95,5
0	45	55	0,7575	1,361090	90,0
15	25	60	0,792	1,364115	98,5
10	30	60	0,7805	1,363835	97,7
5	35	60	0,768	1,362590	94,2
0	40	60	0,7535	1,360632	88,7
10	25	65	0,7765	1,363302	96,2
5	30	65	0,764	1,362240	93,2
0	35	65	0,7495	1,360272	87,7
10	20	70	0,773	1,362800	94,8
5	25	70	0,7605	1,361847	92,1
0	30	70	0,746	1,359948	86,8
5	20	75	0,7555	1,361055	89,9
0	25	75	0,742	1,359120	84,5
5	15	80	0,7525	1,360380	88,0
0	20	80	0,738	1,358436	82,6
4	11	85	0,7455	1,359300	85,0
0	15	85	0,734	1,357680	80,5
0	10	90	0,730	1,357068	78,8
0	5	90	0,248	1,356132	76,2

N° 40. — Sur une méthode d'étude statique de l'hydratation ; par M. Marcel GUICHARD.

(6.5.1922)

Chacun connaît les travaux classiques qui, depuis la découverte des hydrates à tensions fixes, par Debray, jusqu'aux études si patientes de van Bemmelen sur les gels, ont contribué à hxer les relations qui existent entre l'eau et les corps solides.

Malgré l'effort considérable qui a été fait dans ce domaine, on ne peut cependant pas affirmer, de l'aveu même de ceux qui l'ont exploré, qu'il ne reste aucune indécision sur l'état d'hydratation de certaines substances.

Dans le cas des oxydes gélatineux, par exemple, combien d'eau doit être mise au compte du gel, combien au compte de l'hydrate? Les réponses à cette question ne sont pas toujours concordantes.

Le sujet reste actuel, car, à notre époque où la catalyse hétérogène fait chaque jour de nouvelles conquêtes, imprévues autant qu'inexpliquées, rien de ce qui se passe à la surface des solides ne doit nous laisser indifférent.

L'étude complète de ce genre de problèmes comporte, ainsi qu'on le sait, la mesure de la concentration de l'eau daos ou sur le solide, et celle simultanée de la pression de vapeur et de la température d'équilibre.

La méthode que j'emploie est caractérisée par ce fait que l'expérience est poursuivie entièrement en tube scellé, dans le vide et sans pesées.

L'appareil est constitué de la façon suivante :

Un réservoir R en verre peu fusible, qui renferme la substance absorbante S, est soudé à un tube calibré J.

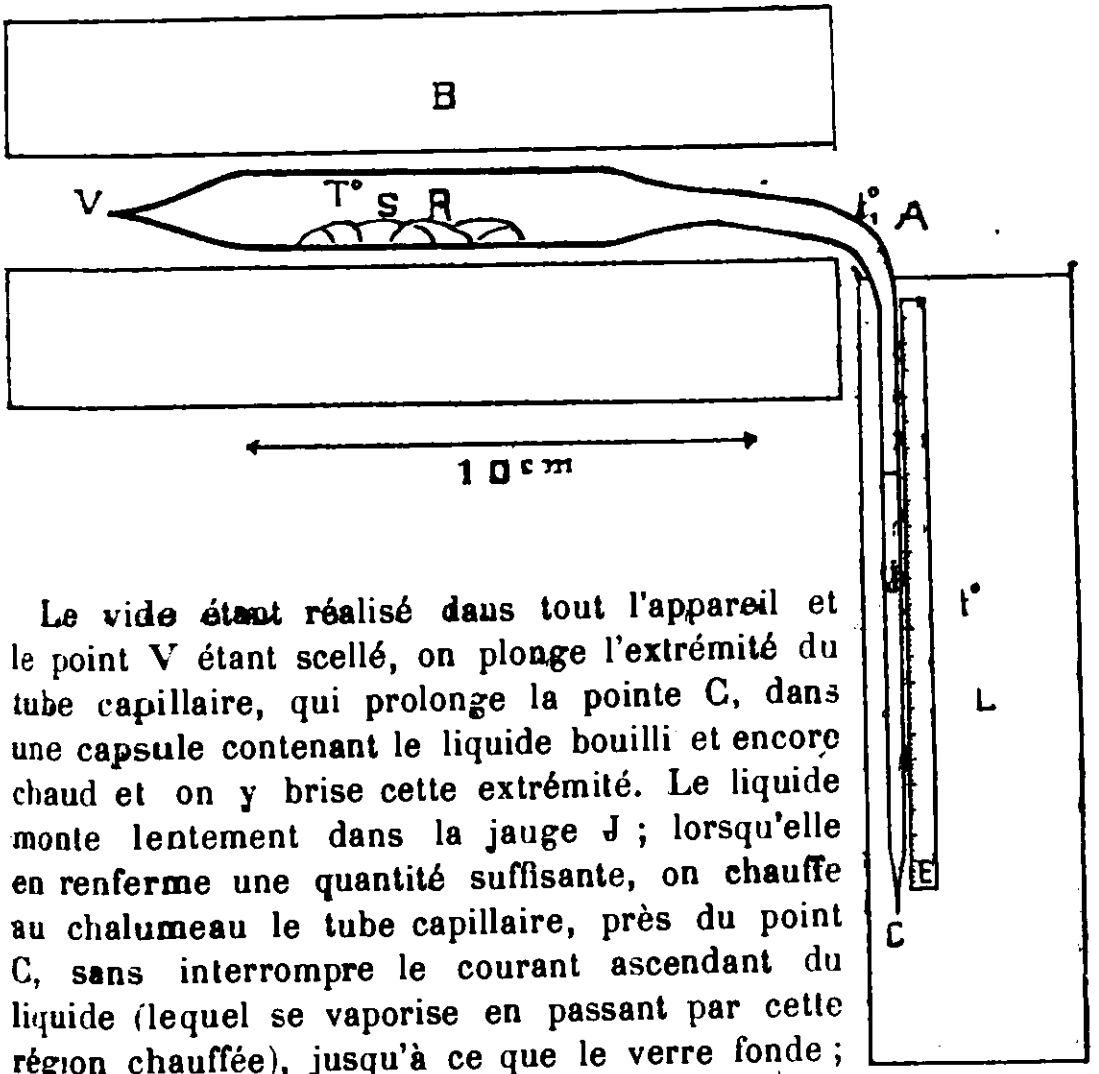
Ce tube contiendra l'eau ou le liquide destiné à fournir la vapeur dont on veut étudier l'absorption.

Le remplissage du réservoir R s'est fait par l'extrémité V qui a été ensuite étirée, fixée à la pompe à mercure, puis, après que le vide de 1/1000 de mm. a été obtenu, séparée par fusion au chalumeau.

Pour le remplissage de la jauge J, plusieurs cas se présentent. Si la substance S est hydratée et ne cède pas son eau dans le vide à froid, l'élévation de la température de cette substance enverra de l'eau en J et cela suffira parfois. Si la substance S ne retient

pas bien son eau à la température ordinaire dans le vide, il est nécessaire, pour faire le vide, de refroidir le réservoir à — 80°. Enfin, si la quantité d'eau ou d'un autre liquide contenue à l'origine dans S ne suffit pas, pour la série de mesures envisagée, il faut introduire du liquide en J, après avoir fait le vide dans tout l'appareil.

En vue de cette introduction, on a eu soin, au préalable, d'étirer au chalumeau la pointe C de la jauge en un tube très capillaire, de 20 cm de long environ, et fermé à son extrémité.



Le vide étant réalisé dans tout l'appareil et le point V étant scellé, on plonge l'extrémité du tube capillaire, qui prolonge la pointe C, dans une capsule contenant le liquide bouilli et encore chaud et on y brise cette extrémité. Le liquide monte lentement dans la jauge J ; lorsqu'elle en renferme une quantité suffisante, on chauffe au chalumeau le tube capillaire, près du point C, sans interrompre le courant ascendant du liquide (lequel se vaporise en passant par cette région chauffée), jusqu'à ce que le verre fonde ; l'appareil est alors entièrement scellé et aucune trace d'air n'y a pénétré.

L'expérience consiste alors à porter le réservoir R, au moyen du four B, à une température T réglée, et le liquide J, au moyen d'un bain liquide à une autre température t réglée également. La partie A du tube raccordant le réservoir R à la jauge J est toujours maintenue, à l'aide d'une spirale de fil chauffée élec-

triquement, à une température t_1. On observe constamment les conditions :

$$T > t \qquad t_1 > t$$

Ainsi, l'eau liquide ne peut exister qu'en J.

La température T est celle de l'équilibre d'hydratation; la température t permet de connaitre la tension de vapeur d'eau sous laquelle s'établit cet équilibre ; le niveau dans la jauge J donne, à chaque instant, la quantité du liquide fixé sur la substance S ; le zéro d'absorption est connu par une mesure, faite souvent en dernier lieu, pour laquelle on donne à T une valeur suffisamment haute, et à t une valeur suffisamment basse pour que toute l'eau se trouve réunie en J.

Deux sortes de corrections sont à envisager, l'une tenant à la dilatation de la colonne liquide en J, par les variations de t, l'autre, à la dilatation de la vapeur en R, par les variations de T.

L'étude complète d'un échantillon mis en expérience peut être prolongée aussi longtemps qu'il est nécessaire, le système étant isolé de l'extérieur. Les travaux antérieurs ont montré la lenteur parfois considérable d'établissement d'équilibres de ce genre. L'emploi d'un bon vide s'impose absolument, car les durées sont au moins 10 fois plus considérables en présence d'air. Il y a lieu, pour ce motif, de s'assurer que la substance étudiée ne produit pas un lent dégagement de gaz parasite.

Le premier point est de déterminer la variance du système. Les systèmes à hydrates définis sont univariants ; les systèmes à adsorption se montrent bivariants.

Dans ce dernier cas, on sera donc conduit à tracer des courbes isothermes, si T est constant et t (c'est-à-dire la tension) variable, ou des courbes isobares, si t est constant et T variable, ou enfin des courbes à concentration constante si le niveau J est maintenu constant.

Enfin, sans sortir la substance de l'ampoule R, on peut lui faire subir des cuissons, jusqu'à 600°, point de ramollissement du verre, et déterminer ainsi les transformations souvent irréversibles qui en résultent.

Une prochaine note donnera les premiers résultats obtenus par la méthode que nous venons de décrire.

N° 41. — Réalisation économique de réactions oxydantes dans les usines d'acide nitrique synthétique. Applications; par Camille MATIGNON.

(3.5.1922).

L'acide nitrique est toujours un agent d'oxydation en chimie minérale, c'est-à-dire qu'il cède son oxygène aux corps ou mélanges de corps sur lesquels il réagit. L'azote combiné, l'élément coûteux qu'il contient, est perdu dans les composés résiduaires.

En chimie organique, l'acide nitrique peut agir de trois façons différentes : il oxyde, surtout quand il est étendu, la plupart des composés organiques; il forme des éthers avec les corps à fonction alcoolique, comme la glycérine, l'acide tartrique, les hydrates de carbone, etc.; enfin, il donne des dérivés nitrés, par un processus particulièrement facile, avec les composés à noyau cyclique. Dans ces deux derniers cas, il intervient à l'état concentré ou mélangé avec un acide déshydratant comme l'acide sulfurique.

Dans toutes les réactions oxydantes, les seules que l'on veuille envisager ici, l'azote s'élimine de la réaction sous forme de peroxyde d'azote, anhydride azoteux (qui n'existe d'ailleurs qu'en présence de ses produits de décomposition), oxyde azotique, oxyde azoteux, azote; quelquefois, la réduction va plus loin et engendre de l'hydroxylamine et de l'ammoniaque.

Pour un corps donné, les produits résiduaires de l'acide nitrique sont d'ailleurs variables suivant la concentration de l'acide, la température de la réaction. En général, les composés sont d'autant plus pauvres en oxygène que la température et la concentration de l'acide sont toutes deux plus élevées. Avec le cuivre, par exemple, un acide étendu et froid pourra donner de l'oxyde azotique pur, l'échauffement du mélange réactionnel apportera en outre de l'oxyde azoteux et de l'azote, corps qui apparaîtront toujours avec un acide un peu concentré.

Quand une réaction d'oxydation par l'acide nitrique est convenablement réglée, on peut presque toujours empêcher que la réduction ne dépasse le terme oxyde azotique, on se trouve alors en présence des oxydes NO^2, N^2O^3, NO qui peuvent être facilement transformés à nouveau en acide nitrique.

Il en résulte cette conséquence pratique importante. Toutes les réactions d'oxydation par l'acide nitrique qui n'engendrent que des vapeurs nitreuses (NO^2, N^2O^3, NO) pouvant être récupérées

dans des tours d'absorption, ne consomment en réalité que l'oxygène de l'air et par suite deviennent alors des réactions fort peu coûteuses.

Il paraît donc logique de grouper, autour des tours d'absorption d'une usine d'acide nitrique synthéthique, toute une fabrication de petits produits dérivés de matières premières par une oxydation nitrique.

Les usines d'acide nitrique synthétique sont actuellement de deux types, celles qui forment l'acide directement à partir des éléments de l'air à l'aide de flammes électriques, celles qui obtiennent l'acide par catalyse oxydante de l'ammoniaque. Dans les unes et les autres, les vapeurs nitreuses sont absorbées par de grandes tours où elles se transforment progressivement en acide nitrique. Pour diminuer le nombre de ces tours, on place souvent en queue du circuit des tours d'absorption alcalines.

Le courant de vapeurs nitreuses circule automatiquement dans ces tours, refoulé par des ventilateurs, tandis que les liquides absorbants marchent en sens inverse, et remontent en tête des tours à l'aide de pompes de circulation.

L'introduction de vapeurs nitreuses supplémentaires dans le circuit précédent n'entraîne aucune dépense supplémentaire, et ne nécessite qu'une modification du régime de circulation des eaux dans les tours, ce qu'on obtient par la manœuvre et le réglage de simples robinets.

Dans le cas des matières organiques, il se produit du gaz carbonique qui dilue les vapeurs nitreuses sans présenter, d'ailleurs, d'inconvénients, ce qui est évident, quand toutes les tours sont acides; avec les tours alcalines, il peut se former, quoique bien lentement, un peu de bicarbonate qui sera d'ailleurs ultérieurement décomposé par les vapeurs nitreuses. Les tours des usines synthétiques réalisent d'ailleurs une absorption pratiquement complète, car cette absorption atteint 99 0/0; il n'y aura donc qu'une perte extrêmement faible d'azote combiné.

Quel est l'acide dont disposent les fabriques d'acide azotique synthétique? Aux usines de la Norvégienne de l'Azote, par exemple, les premières tours de Nottoden fournissent les acides suivants :

	NO^3H dans 100 cm³.	*d*.	Degrés B.	NO^3H 0 0.
1ère tour.....	30gr	1.182	22° B.	29,63
2e —.....	15	1.080	10,6	13,95

Aux usines d'Angoulême, où l'on oxyde l'ammoniaque, on

dispose de gaz nitreux plus concentrés et l'on obtient des solutions acides également plus concentrées :

1ère tour.....	61gr	1.3	33°	48
2e —	57	»	32	45
3e —	52	»	30	42
4e —	37	»	24	32

Si l'acide est plus dilué dans les usines électriques de synthèse, par contre, on dispose de calories en quantités considérables pour effectuer, sans dépense supplémentaire, la concentration de l'acide et atteindre sans difficulté la concentration correspondante au mélange eau et acide qui bout à point fixe sous la pression atmosphérique, mélange qui est voisin, comme on le sait, de la composition $N^2O^5.4H^2O$, et qui constitue ce qu'on appelait autrefois l'acide quadrihydraté (densité 1,42). Une telle concentration ne sera presque jamais exigée pour une réaction oxydante, de telle sorte que dans bon nombre de cas les solutions précédentes seront suffisantes ou tout au moins n'exigeront qu'une concentration beaucoup moins poussée.

Une usine telle que celles de Nottoden et de Ryukan, où l'on fabrique du nitrate de chaux, a besoin de chaleur pour concentrer la solution de nitrate obtenue par neutralisation de l'acide de la première tour par la craie, mais les calories récupérées sous forme de vapeur à partir des gaz sortant des fours électriques et traversant ensuite des chaudières tubulaires en aluminium sont en nombre beaucoup plus grand qu'il n'est nécessaire pour cette évaporation du nitrate ; il en résulte un résidu important largement suffisant pour alimenter la petite usine de produits chimiques adjointe, comme je l'envisage, à l'usine principale.

J'ai déjà dit que les oxydations par l'acide nitrique étaient généralement beaucoup plus régulières en liqueur étendue, il en résulte souvent que pour isoler le produit final, on sera amené à faire une évaporation ou tout au moins une concentration finale, ces opérations coûteuses seront réalisées ici sans frais avec les chaleurs inutilisées de l'usine de synthèse, de sorte qu'en résumé l'opération se réduira, au point de vue financier, à une dépense de main-d'œuvre et à l'amortissement des appareils, avec en plus bien entendu, l'achat des matières premières.

Je voudrais préciser mon idée par deux exemples pris, l'un dans la chimie minérale, l'autre dans la chimie organique : la fabrication du sulfate de cuivre et celle de l'acide oxalique.

Fabrication du sulfate de cuivre.

Pour obtenir le sulfate de cuivre à partir du métal, on suit généralement l'un des deux procédés suivants :

1° On oxyde le métal par un courant d'air en présence d'acide sulfurique. A cet effet, au sommet d'une colonne, on laisse couler de l'acide sulfurique sur le métal qui remplit la colonne, tandis qu'on envoie à la base un courant d'air. Une oxydation lente et progressive se produit, le métal se transforme en sulfate :

$$SO^4H^2 + Cu + O = SO^4Cu + H^2O$$

Cette opération économique est lente et exige beaucoup de temps pour produire des tonnages élevés, il en résulte une immobilisation de capitaux considérables, pendant de longues durées.

2° On calcine le métal dans un four à réverbère en atmosphère oxydante, il se forme de l'oxyde, mais la couche d'oxyde formée ne progresse que très lentement, on reprend ensuite par de l'acide sulfurique chaud qui s'unit à l'oxyde, le noyau métallique non oxydé repasse de nouveau dans le four à réverbère.

C'est un fait connu depuis longtemps qu'on prépare facilement et rapidement du sulfate de cuivre en traitant le cuivre par un mélange des acides sulfurique et nitrique, l'oxygène est apporté par ce dernier acide et la réaction se passe régulièrement.

On aurait la réaction :

$$3CuO + 3SO^4H^2 + 2NO^3H = 3SO^4Cu + 2NO + 4H^2O$$

J'ai vérifié que pour une dilution convenable de l'acide nitrique, non seulement la réduction ne dépassait pas le terme oxyde azotique, mais encore la réaction s'effectuait quantitativement comme l'indique l'équation précédente.

On obtient ce résultat en opérant avec les quantités théoriques des acides azotique et sulfurique et avec une dilution telle que pour 100 parties de cuivre, on ait environ 1.500 parties d'eau.

En partant d'acide nitrique s'écoulant de la première tour de Nottoden et d'acide sulfurique à 50° Baumé, il faudrait employer les proportions suivantes pour réaliser l'état précédent :

Cuivre		100 parties
SO^4H^2	50° B.	250 —
NO^3H	22° B.	226 —
Eau		1.300 —

Il est probable que la dilution peut varier dans des limites assez étendues sans apporter de modifications au régime de la réaction; je n'ai pas poursuivi plus loin cette étude qui devrait précéder la mise en marche de l'installation que je propose.

Avec le mélange précédent, tout le sulfate de cuivre resterait dissous à 100°; il faudrait lui faire subir une légère concentration suivie d'un refroidissement pour obtenir le sulfate cristallisé. Les eaux-mères retourneraient dans l'appareil d'attaque.

Une semblable fabrication, extrêmement régulière et rapide, exigerait les dépenses inévitables des matières premières, acide sulfurique et cuivre, mais elle ne consommerait en azote combiné nitrique que la petite fraction, 1/100 à peine, perdue lors de l'absorption. L'oxygène de l'air finalement interviendrait seul dans l'opération.

Préparation de l'acide oxalique.

On prépare aujourd'hui l'acide oxalique, soit en utilisant la vieille réaction de Vauquelin, traitement de la sciure de bois par un mélange fondant de soude et de potasse caustiques, soit en décomposant le formiate de soude de synthèse.

Autrefois, on préparait régulièrement l'acide oxalique en oxydant par l'acide nitrique le sucre, ou mieux encore les produits résiduaires de sa préparation, les mélasses. J'estime que cette vieille réaction reprend, aujourd'hui, un intérêt pratique si on la met en œuvre à côté des colonnes d'absorption d'une usine d'acide nitrique synthétique.

Ce dernier mode de préparation fournit un rendement d'environ 115 0/0, par rapport au poids du sucre.

En opérant, comme je l'ait fait, avec le mélange suivant ;

100 parties de sucre
450 — de NO^3H de densité 1.25

j'ai reconnu que tout l'acide nitrique décomposé au cours de l'oxydation pouvait être absorbé sous forme de vapeurs nitreuses en quantité exactement équivalentes ; par conséquent, qu'il n'y avait pas de produits de réduction au delà du bioxyde d'azote.

L'équation suivante traduit d'une façon approchée la quantité d'acide oxalique formée ; elle n'a pas la prétention de représenter exactement les produits de la réaction :

$$C^{12}H^{22}O^{11} + 14NO^3H = 3C^2O^4H^2 + 6CO^2 + 15H^2O + 14NO + 690^{Cal}$$

En effet, à côté du bioxyde d'azote, il doit se former sans doute des vapeurs nitreuses.

D'autres concentrations de la solution réagissante conduiront sans doute au même résultat.

Cette opération ne consommera donc pas d'acide nitrique et deviendra ainsi économique.

La comparaison des prix de l'acide oxalique et du sucre montre qu'il existe entre ceux-ci un écart suffisant pour rendre l'opération financièrement intéressante :

	1913.	1922.
100 kgr. sucre	33 fr.	160 fr.
100 kgr. acide oxalique	70 fr.	430 fr.

En tenant compte du rendement de 115 0/0, 100 kgs de sucre donnent une quantité d'acide oxalique valant, en 1913 et 1922, 80 francs et 480 francs.

Ce n'est pas tout. On pourra remplacer le sucre par des mélasses, si les matières étrangères qui accompagnent le sucre dans ces dernières ne donnent ni protoxyde, ni azote dans la réduction de l'acide nitrique, ce qui paraît extrêmement probable *à priori* avec une dilution convenable des corps réagissants.

La cellulose soumise à une trituration préliminaire avec l'acide sulfurique, puis oxydée par l'acide nitrique permettrait aussi d'obtenir de l'acide oxalique à bon marché. On pourrait également traiter, dans les mêmes conditions, les résidus de la fabrication de la pâte chimique de bois, qui contiennent beaucoup d'hydrates de carbone.

Ces deux exemples pourraient être généralisés. Il n'est pas douteux, par exemple, que l'oxydation des carbures cycliques à chaînes latérales ne conduisent à des modes de préparation de corps intéressants. L'acide nitrique, tout à fait négligé jusqu'ici comme agent d'oxydation à cause de son prix élevé, deviendrait ainsi un intermédiaire d'oxydation extrêmement économique.

Les idées précédentes, que j'ai développées au cours de la guerre, ont déjà reçu vers 1916 ou 1917 une application intéressante aux usines norvégiennes.

Une cargaison de sucre qui avait été envahie par les eaux de la mer, à bord d'un bateau échoué sur les côtes norvégiennes, fut achetée par la Norvégienne de l'Azote et transformée ainsi en acide oxalique avec récupération des vapeurs nitreuses.

Ces considérations inciteront, je l'espère, les fabricants d'acide nitrique synthétique à adjoindre à leur usine une petite fabrique de produits chimiques caractérisés par l'intervention de l'acide azotique comme agent oxydant dans leur préparation. Cette petite fabrique doit permettre d'obtenir, avec des prix de revient inté-

ressants, un certain nombre de produits, toutes les fois qu'une telle usine n'est pas trop éloignée des centres de consommation. L'usine de Soulom, située dans la vallée d'Argelès, pourrait sans doute répondre à ces conditions.

N° 42. — Contribution à l'étude du calcium-ammonium; par M. E. BOTOLFSEN.

(24.3.1922).

Moissan le premier a étudié le calcium-ammonium, au cours de ses recherches sur le calcium et ses composés (1).

Il prépare le corps solide à partir de calcium cristallisé et d'ammoniac à une température entre + 15° et + 20°, et il établit pour le composé, dont il décrit les propriétés, la formule $Ca(NH^3)^4$.

Plus tard Kraus (2) a montré que la formule du calcium-ammonium doit être écrite $Ca(NH^3)^6$.

Les résultats de Kraus ont récemment été confirmés par Wilhelm Biltz et Gustav F. Hüttig (3), qui ont étudié le système calcium-ammonium isothermiquement.

Il y a quelques mois nous avons fait une communication de nos recherches sur le calcium-ammonium-acétylène (4). Ces recherches ont donné des résultats qui diffèrent des travaux antérieurs, et nous avons pour cela jugé utile de reprendre aussi l'étude du calcium-ammonium, surtout sa décomposition.

Nous pouvons, par suite de ces études, fournir quelques contributions à la connaissance de ce composé.

A propos de la préparation du calcium-ammonium, Moissan indique que, si l'on opère à une température plus basse que + 15°, le calcium-ammonium solide fixe du gaz ammoniac et devient pâteux. Nous avons préparé le calcium-ammonium solide aux températures jusqu'à — 15°, mais nous n'avons jamais eu un corps plus ou moins pâteux.

Cette différence de résultat provient peut-être du calcium employé. Moissan a cristallisé son calcium par refroidissement d'une solution de calcium dans le sodium liquide. Biltz et Hüttig

(1) H. Moissan, *C. R.*, 1898, t. 127, p. 685; *Bull. Soc. chim.* (3), 1899, t. 21, p. 904; *Ann. Chim. Phys.* (7), 1899, t. 18, p. 324.

(2) C. A. Kraus, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1908, t. 30, p. 653.

(3) W. Biltz et G. F. Hüttig, *Zeit. f. anorg. Chem.*, 1920, t. 114, p. 241.

(4) L. Hackspill et E. Botolfsen, *C. R.*, 1921, t. 173, p. 151.

se sont servi du calcium industriel, le métal dans les deux cas contenait alors des traces de sodium. Nous avons employé du calcium débarrassé du sodium par distillation fractionnée dans le vide. Maintenant on sait que le sodium-ammonium est liquide, et alors on pourrait peut-être conclure que les traces de sodium dans le calcium jouent un rôle pour la fixation de l'ammoniac, donnant au calcium-ammonium l'état pâteux aux températures au-dessous de $+15°$.

Comme nous l'avons déjà mentionné, Moissan signale $+20°$ comme la limite supérieure de température pour la formation du corps.

Nous avons fait la préparation à des températures inférieures à $+30°$ sous une surpression d'environ 85 mm., et nous n'avons aucune raison de dire qu'elle ne marche pas aux températures encore plus élevées.

Biltz et Hüttig indiquent que le calcium en morceaux n'absorbe pas d'ammoniac à 0° et à 87 mm. de pression et que, même avec le calcium très divisé et avec de l'ammoniac sous une pression allant jusqu'à une atmosphère, l'attaque n'est pas très vive.

Pour nos préparations nous n'avons pas employé le calcium divisé, mais en cristaux, et pour un de nos essais fait à une température supérieure à $+20°$, nous nous sommes même servi de calcium industriel, qui, ayant été fondu, est devenu très épais.

Le calcium-ammonium a été reconnu soit à l'aide des analyses (traitement par l'eau), soit d'après les phénomènes de coloration indiqués par les travaux antérieurs : rouge doré pour l'hexammine de calcium — $Ca(NH^3)^6$ — bleu, plus ou moins foncé pour celle-ci avec de l'ammoniac en excès, blanc pour le produit de décomposition — $Ca(NH^2)^2$ — l'amidure de calcium.

Quant à la décomposition du calcium-ammonium elle peut se produire de différentes façons. Il y a d'abord la décomposition sous la pression du gaz dégagé, mais on peut aussi enlever l'ammoniac lié au calcium en faisant le vide au-dessus du corps.

La première décomposition est déjà signalée par Moissan, qui dit que le calcium-ammonium se décompose en donnant l'amidure de calcium en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène et de l'ammoniac.

Kraus a donné l'équation à partir de l'hexammine :

$$Ca(NH^3)^6 = Ca(NH^2)^2 + 4\,NH^3 + H^2$$

Nos analyses de gaz ont vérifié ces résultats de Kraus. Mais, alors que Moissan indique la décomposition comme très facile,

nous avons constaté que, s'il est vrai que la réaction commence tout de suite, il persiste cependant après chauffage à 200° des endroits bleus dans l'amidure.

Plus curieuse que la décomposition ordinaire nous paraît celle effectuée dans le vide.

Moissan constate que, si l'on porte le calcium-ammonium à la température de +30° dans le vide, l'ammoniac se dégage complètement, et il reste dans le tube un mélange d'amidure de calcium et de calcium métallique, d'une couleur blanche, en poudre cristalline.

Biltz et Hüttig arrivent aussi à enlever l'ammoniac et à obtenir le métal très divisé d'une couleur grise.

Nous avons repris l'étude de cette décomposition dans le vide, et nous avons trouvé que, en élevant la température, on peut avoir une décomposition du calcium-ammonium d'une façon explosive, avec incandescence et dégagement de chaleur assez grande pour briser un appareil de verre ordinaire. Le pyrex résiste. — Cette décomposition, croyons-nous, n'est pas connue jusqu'à maintenant.

L'explosion a lieu avec un dégagement de gaz hydrogène. En même temps il y a formation d'hydrure de calcium et d'azoture de calcium. Les deux corps ont été reconnus par le gaz qu'ils dégagent quand on les traite par l'eau : l'azoture donne de l'ammoniac et l'hydrure donne de l'hydrogène. L'hydrogène pourrait aussi se dégager à partir du calcium libre; mais cela ne nous paraît pas vraisemblable, parce qu'il faudrait admettre que du calcium à l'état incandescent puisse rester inattaqué en présence d'hydrogène en excès. — D'ailleurs on aperçoit nettement des fragments ayant l'aspect de la chaux vive, qui constituent l'hydrure, à côté de particules jaunes qui sont de l'azoture.

La décomposition explosive ne se produit pas toujours à la même température. Nous l'avons réalisée à 34°; 51°; 58°; 60°; 100°.

La différence de température s'explique par la différence de pression au moment de l'explosion. En réalité, une de nos recherches semble confirmer cette opinion : un dégagement brusque de gaz, qui avait eu lieu à un moment où la pompe à vide fonctionnait faiblement, a été arrêté, et noue avons eu l'explosion véritable à une température plus élevée quand le vide fut à nouveau convenable.

Quand les produits de la décomposition explosive sont traités par l'eau, on remarque que le gaz se dégage en deux portions. Le gaz qui se dégage immédiatement est formé d'hydrogène et d'am-

moniac, le premier en quantité supérieure. On recueille ce gaz et on arrive à obtenir un bon vide dans l'appareil, et alors, après quelque temps, commence à froid un nouveau dégagement, très lent, de gaz ammoniac.

L'origine de ce dégagement retardé — qui peut facilement passer inaperçu — nous parait remarquable.

Il nous paraît vraisemblable que la chaux, tout d'abord formée par l'attaque de l'eau, entoure les particules d'azoture d'une couche épaisse, peu perméable.

Seulement, si cela était exact, la couche qui entoure l'azoture ne devrait pas toujours en renfermer la même quantité. Mais le gaz, qui s'est dégagé au début a toujours à peu près la même composition. Ainsi nous avons trouvé :

Explosion à	Gaz dégagé au début par traitement à l'eau.	
	NH^3 0/0.	H^2 0/0.
34°.....	30,6	69,4
51°.....	33,6	66,4
58°.....	32,3	67,7
60°.....	33,3	66,7

Alors, le dégagement parait être dû à l'azoture et à l'hydrure en proportions constantes, ce qui ne permet pas d'admettre l'existence d'une couche plus ou moins étendue. Ou, alors, il faudrait envisager — par suite de l'explosion ou du traitement par l'eau — la formation d'un corps, difficilement attaquable par l'eau en dégageant l'ammoniac.

Mais, tout de même, cette dernière hypothèse nous semble moins vraisemblable que la première, car, quand on opère toujours de la même façon, avec à peu près la même quantité de corps, il se produit aussi forcément des actions analogues.

Pour nous expliquer le mécanisme de cette décomposition, brusque et explosive, nous avons fait différentes hypothèses.

Biltz et Hüttig arrivent à enlever tout l'ammoniac du calcium-ammonium préparé à basse température, en travaillant dans le vide et sans élever la température au-dessus de celle de la chambre. Ils obtiennent un calcium très divisé. — L'existence d'un corps $Ca(NH^3)^6$ paraît être prouvé par Kraus, Biltz et Hüttig

— existence que nous avons d'ailleurs confirmée par sa décomposition. — Maintenant on pouvait se figurer que, sous une pression très faible, et au-dessus d'une certaine limite de température, le calcium libre, très divisé, absorbe l'azote et l'hydrogène de l'ammoniac de l'hexammine.

Mais on pourrait aussi chercher une autre explication de ce phénomène. — Admettons l'existence des calcium-ammoniums de différentes compositions. Alors, le corps plus simple qui puisse nous fournir de l'azoture de calcium, de l'hydrure de calcium et de l'hydrogène devrait contenir pour deux (2) atomes de calcium, une (1) molécule d'ammoniac, correspondant à l'équation :

$$4\,Ca\,.\,2NH^3 = Ca^3N^2 + CaH^2 + 2H^2$$

De cette façon, il faudra admettre l'existence d'une série de composés entre le calcium et l'ammoniac, car le composé $Ca(NH^3)^6$ est déjà bien défini, et le calcium-ammonium de Moissan — $Ca(NH^3)^4$ — dont il a montré la composition par synthèse et par analyse, peut être rangé sans difficulté sous la dénomination générale de calcium-ammonium.

L'existence de séries de composés comme celle-là n'est pas sans parallèle dans la chimie. Ainsi on a trouvé que l'iode avec l'ammoniac peut fournir des corps des formules :

$$\begin{array}{ll} NH^3\,.\,I & \text{à } +80^\circ \\ 3NH^3\,.\,2I & \text{à } +20^\circ \\ 2NH^3\,.\,I & \text{à } \pm 0^\circ \\ 5NH^3\,.\,2I & \text{à } -10^\circ \end{array}$$

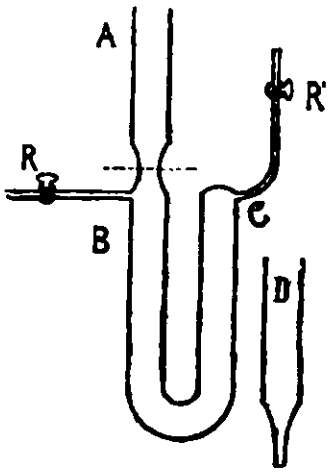
ou alors la quantité d'ammoniac contenue dans les composés augmente quand la température de préparation s'abaisse (1). Pareillement Biltz et Hüttig à basse température ont trouvé pour le calcium-ammonium la formule $(NH^3)^6Ca$, Moissan à $+15^\circ$ à 20° a reconnu le corps $(NH^3)^4Ca$, et, aux températures encore plus élevées, nous avons trouvé possible l'existence de composés encore plus pauvres en ammoniac.

Quant aux manipulations, dans nos recherches nous avons travaillé d'une façon ininterrompue, et dans un appareil entièrement en verre, les différentes parties de celui-ci étant liées l'une à l'autre par des soudures. Voici les détails d'un essai : Un poids déterminé de calcium fractionné dans le vide, est placé dans un tube en U de pyrex qui est d'abord rempli d'ammoniac sec et pur.

(1) Gmelin-Kraut, *Handbuch d. anorg. Chem.*, t. 1.2, p. 380.

Le tube en U, dont la construction est un peu spéciale, — voyez le dessin — est fermé au chalumeau par la branche A. L'ammoniac arrive par une des branches C du tube en U, et, après avoir passé sur le calcium il sort par B qui communique avec la chute d'une trompe à mercure. Le calcium-ammonium se forme très rapidement en augmentant de volume et en dégageant de la chaleur. Le courant d'ammoniac est arrêté après avoir agi sur une quantité de calcium d'environ 0gr,1 pendant à peu près 3 heures. Ensuite on fait le vide à l'aide d'une pompe à vide de Gaede, et on maintient le vide en chauffant le tube en U au moyen d'un bain-marie. Au moment où l'explosion se produit, on tourne le robinet conduisant à la pompe Gaede, et on recueille le gaz dégagé par la trompe à mercure. Ayant enlevé tout ce gaz, on coupe la communication avec l'appareil à ammoniac, on soude sur cette branche libérée du tube en U un entonnoir D qui est rempli d'eau, distillée et bouillie. On fait entrer l'eau par le robinet R', on a la réaction avec les produits d'explosion, et, enfin, on recueille les gaz dégagés à l'aide de la trompe.

Après quelques heures on peut commencer à recueillir le gaz parvenant du dégagement lent.



Pour résumer ce que nous avons fait : Nous avons constaté que le calcium-ammonium solide se forme aussi en dehors des limites de températures indiquées jusqu'à présent dans la littérature. Ainsi nous l'avons préparé à des températures comprises entre — 15° et + 30°. Un état pâteux du corps préparé au-dessus de + 15° provient probablement de traces de sodium dans le calcium employé.

Après avoir confirmé différents faits déjà connus concernant ce corps, nous avons trouvé qu'il peut se décomposer d'une manière

explosive quand il est chauffé dans le vide, la température d'explosion dépendant du vide.

Cette explosion donne comme produits de réaction : de l'azoture de calcium, de l'hydrure de calcium et de l'hydrogène.

Enfin nous avons donné différentes hypothèses à l'explication de cette décomposition nouvelle.

(Laboratoire de Chimie minérale
de la Faculté des Sciences de Strasbourg.)

N° 43. — Décomposition catalytique de l'huile d'arachides; par M. Alphonse MAILHE.

(31.3.1922.)

J'ai appliqué à l'huile d'arachides la méthode de décomposition catalytique que j'ai déjà fait connaître pour les huiles de colza et de lin. La réaction a lieu d'une manière identique. En présence d'un catalyseur mixte alumine et cuivre, on obtient des gaz et un liquide brun, en même temps qu'il se forme de l'acroléine et de l'eau.

Le liquide brun est séparé en deux portions, l'une distillant de 60° à 150°, la seconde, de 150° à 270°. Chacune d'elles est traitée séparément par de la soude diluée pour neutraliser les produits acides. Puis elle est hydrogénée sur le nickel à 180-200°. On obtient ainsi des liquides incolores, d'odeur agréable ne chauffant plus avec l'acide sulfurique.

Les portions légères bouillant au-dessous de 150°, soumises à une rectification soignée, ont fourni les fractions suivantes de 5 en 5°, dont nous avons pris les densités à 11° :

60-65°	$D_{11} = 0,6840$	105-110°	$D_{11} = 0,7568$
65-70	0,7035	110-115	0,7606
70-75	0,7120	115-120	0,7643
75-80	0,7318	120-125	0,7653
85-90	0,7431	125-130	0,7654
90-95	0,9433	130-135	0,7656
95-100	0,7462	135-140	0,7722
100-105	0,7512	145-150	0,7873

L'examen de ces densités permet d'abord de remarquer que certaines fractions possèdent une composition sensiblement identique. Ce sont par exemple les portions qui bouillent à 85-90° et à 90-95°, dont les densités respectives sont à 11°, 0,7431 et 0,7433; ensuite les fractions 120-125, 125-130, 130-135, dont les densités diffèrent seulement de 1/10000.

En second lieu, la fraction qui distille de 60 à 65° a une densité de 0,6890; elle correspond à celle de l'hexane normal. $D_{10} = 0,6681$, qui bout à 69°.

De fait cette portion ne subit aucune attaque par le mélange sulfonitrique; elle ne contient pas de traces appréciables d'hydrocarbures aromatiques. Il en est de même de la fraction distillant de 65 à 70°. Ces deux portions sont à peu près exclusivement formées d'*hydrocarbures forméniques*.

Les parties suivantes, bouillant au-dessus de 70°, contiennent toutes les hydrocarbures aromatiques, car elles sont attaquées partiellement par l'acide nitrique fumant.

La fraction distillaut de 85 à 90°, traitée par l'acide azotique fumant, a fourni de la nitrobenzine qui, par réduction, s'est changée en anilino. Environ 1/3 du liquide a disparu sous forme de dérivé nitré.

En attaquant à froid par le mélange sulfonitrique, les portions 110-115° et 115-120°, elles ont fourni de belles aiguilles de dinitrotoluène, fondant à 70°.

Enfin, la portion 135-140°, traitée par le mélange sulfonitrique, a perdu 1/3 de son produit. Le dérivé nitré formé, séparé par décantation du liquide non attaqué, a été additionné d'acide sulfurique et chauffé quelques minutes au bain-marie. Par refroidissement il s'est déposé des cristaux de trinitrométaxylène, fondant à 176°.

Les portions ainsi débarrassées des hydrocarbures aromatiques sont partiellement décomposées au contact du nickel divisé à 350°, en dégageant de l'hydrogène, et les liquides ainsi transformés sont de nouveau légèrement attaqués par le mélange sulfonitrique. Mais la majeure partie résiste à cette attaque. Elle est constituée par des carbures forméniques.

Le liquide hydrogéné qui distille de 150° à 270°, a été soumis à une distillation fractionnée de 5° en 5°. Cette rectification est très pénible, par suite des entrainements réciproques des divers carbures. Les densités des fractions obtenues sont les suivantes :

150-155°	$D_{11} = 0,7951$	185-190°	$D_{11} = 0,8153$
155-160	0,7986	190-195	0,8204
160-165	0,8029	195-200	0,8230
165-170	0,8083	200-205	0,8277
175-180	0,8118	205-210	0,8340
175-180	0,8135	210-215	0,8366
180-185	0,8151	215-225	0,8387

Chacune de ces parties, traitée par l'acide azotique fumant, se

nitre partiellement en laissant un résidu inattaquable par les divers réactifs. En particulier, la fraction 165-170° perd par nitration la moitié du liquide qui est changé en produits nitrés. Il en est de même de la portion qui bout à 175-180°. Jusqu'à présent, nous n'avons pas identifié la nature des hydrocarbures qui forment ces différentes fractions. Ce sont des corps d'odeur très agréable, rappelant celle du cymène.

On voit que la décomposition catalytique de l'huile d'arachides conduit à des produits analogues au pétrole.

Les *produits acides* formés dans le dédoublement de l'huile d'arachides sont régénérés du traitement à la soude, par l'acide chlorhydrique. Ils constituent un liquide brun, d'odeur désagréable, absorbant fortement le brome. Ce sont des acides incomplets. Par hydrogénation sur le nickel à 200-220°, ils sont changés en composés saturés, incolores, d'odeur forte. En les fractionnant de 5° en 5°, on isole les portions suivantes :

160-175°	$D_{11} = 0,9155$	215-225°	$D_{11} = 0,8474$
175-185	0,9160	225-232	0,8480
185-195	0,8615	232-240	0,8400
195-205	0,8420	240-250	0,8491
205-215	0,8314		

Le liquide, distillant de 232° à 240°, n'a pas une densité normale. Il renferme un peu de cétone provenant du dédoublement des acides moins élevés. Cette densité est un peu inférieure à celle de l'acide caprylique. Lorsqu'on fait bouillir cette portion (232-240°) avec du méthanol et 2 0/0 d'acide sulfurique, on forme un liquide d'odeur agréable d'éther qui bout de 190° à 196°; c'est l'éther méthylique de l'acide caprylique. Il est en effet facilement saponifiable par la soude.

Les autres portions ne sont pas constituées par des acides purs. Ceux-ci sont mélangés à des produits d'allure cétonique.

Les gaz dégagés pendant la décomposition catalytique de l'huile d'arachides ont été recueillis dans un gazomètre. L'acroléine se dissout dans l'eau et les gaz non solubles ont présenté la composition suivante :

Passage de l'huile sur le catalyseur :

CO^2	6 %
CO	5
Carbures éthyléniques	5
Carbures forméniques	31
Éthane et CH^4	38
Hydrogène	15

2° Passage des produits catalysés restant après enlèvement des liquides distillant jusqu'à 210° :

CO^2	8 %
CO	7
C^nH^{2n}	5
C^nH^{2n+1}	41
CH^4	30
Hydrogène	10

On voit que ces gaz sont surtout formés d'hydrocarbures forméniques et de méthane. Ils possèdent un pouvoir éclairant très ntense et une puissance calorifique très élevée.

Il était intéressant de faire un bilan de décomposition de l'huile d'arachides et de connaître la quantité des divers produits formés.

A cet effet, 1360 gr. d'huile ont été traités comme il a été indiqué plus haut à 600°. Un premier passage sur le catalyseur a fourni 210 gr. de produits légers; le résidu a été catalysé une seconde, puis une troisième fois, ce qui a fourni 215 gr. de produits légers nouveaux, soit un total de 425 gr.

Le traitement par la soude, suivi de l'hydrogénation sur nickel, a laissé en définitive :

238 gr.	de liquide	bouillant	au-dessus de	150°
303	—	—	—	180°
65	—	—	de 180° à 260°	
45 gr. de résidu.				

soit un total de 368 gr. de carburant, ou 27,99 0/0.

Il faut nécessairement tenir compte dans ces chiffres de la perte de produits volatils, car on refroidissait les liquides condensés avec l'eau de la ville.

Il s'est formé en outre 25 gr. de produits acides et une quantité de gaz correspondant à 329 litres par kilog. d'huile traitée.

N° 44. — Sur les monochlorotoluènes; par MM. A. WAHL, G. NORMAND et G. VERMEYLEN.

(28.4.1922).

On sait que la chloruration du toluène, lorsqu'elle est orientée vers le noyau benzénique, sous l'influence de catalyseurs métalliques, conduit à un mélange de monochlorotoluènes isomères (1).

(1) Hübner et Majert, *D. ch. G.*, t. 6, p. 790.

Ce mélange ne renferme que de l'ortho et du parachlorotoluène et la détermination des proportions relatives suivant lesquelles ces dérivés chlorés prennent naissance, a déjà fait l'objet d'un grand nombre de travaux. Toutefois, comme les divers auteurs ont opéré la chloruration dans des conditions très différentes, il s'en suit que leurs résultats présentent entre eux une grande divergence. Il n'est donc pas possible d'en déduire des données certaines sur la modification que subit la composition du chlorotoluène quand on fait varier régulièrement les conditions expérimentales.

Ainsi, Seolig (1) a trouvé que le chlorotoluène, obtenu en chlorant le carbure en présence de fer, à froid, renferme 58 à 60 0/0 d'ortho et 29 à 32 0/0 de parachlorotoluène; dans un échantillon chloré à 70°, il a trouvé 65 0/0 d'ortho et 25 0/0 de para, c'est-à-dire une augmentation de la teneur en ortho. Cohen et Dakin (2), en chlorant en présence d'aluminium amalgamé, ont obtenu 65 0/0 d'ortho chlorotoluène. Au contraire, en dégageant du chlore électrolytique au sein du toluène, en suspension dans l'acide chlorhydrique bouillant, Cohen, Dawson et Crossland (3) ont trouvé une prédominance du dérivé parachloré (2.5 p. de para pour 1 p. d'ortho) et ce résultat est confirmé par Fichter et Glantzstein (4) qui ont opéré au sein d'acide acétique, par conséquent en milieu homogène. D'autre part, R. L. Datta et F. V. Fernandès (5) ont obtenu surtout de l'orthochlorotoluène par l'action de l'eau régale à la température du bain-marie. Enfin Seyewetz et Biot (6) indiquent avoir obtenu *exclusivement* de l'orthochlorotoluène en faisant bouillir le toluène avec du chlorure de plomb ammoniacal et, tout récemment (7), Steinkopf et Buchheim ont signalé que le chlorure de pyrosulfuryle donne, avec le toluène, à chaud, une faible proportion d'*o*-chlorotoluène mais pas de chlorure de benzyle. La méthode de dosage dont s'est servi Seelig consistait dans une sulfonation partielle qui laisse une certaine portion de dérivé para inaltérée tandis que l'autre est sulfonée en même temps que l'ortho; les sulfonates sont ensuite séparés par cristallisation et hydrolysés. Les autres auteurs ont généralement procédé par oxydation permanganique on nitrique et ont isolé et séparé les acides chloroben

(1) Seelig, *Lieb. Ann.*, 1886, t. **237**, p. 153.
(2) Cohen et Dakin, *Chem. Soc.*, 1899, t. **75**, p. 893.
(3) Cohen, Dawson et Crossland, *ibid.*, 1905, t. **87**, p. 1034.
(4) Fichter et Glantzstein, *D. ch. G.*, 1916, t. **49**, p. 2179.
(5) Datta et Fernandès, *Journ. Ann. chem. Soc.*, 1914, t. **36**, p. 1007.
(6) Seyewetz et Biot, *Bull. Soc. chim.* (3), 1903, t. **29**, p. 222.
(7) Steinkopf et Buchheim, *D. ch. G.*, 1921, t. **54**, p. 2964.

zoïques. Ces méthodes sont longues et délicates; de plus, l'oxydation permanganique est loin d'être une réaction quantitative, puisqu'elle exige toujours un grand excès de permanganate et que le rendement est assez faible. Ainsi, Graebe, en oxydant l'orthochlorotoluène n'a isolé que 70 0/0 d'acide *o*-chlorobenzoïque (1). Dans le cas de l'oxydation nitrique, en tube scellé, il peut également y avoir destruction partielle d'acide chlorobenzoïque, lorsque, par exemple, la température est trop élevée (2). Ainsi, il n'est pas certain, *a priori*, que la destruction soit identique pour les deux isomères, et que la composition du mélange des acides chlorobenzoïques corresponde strictement à celle du chlorotoluène primitif.

Nous avons pensé que l'étude de la chloruration du toluène se trouverait beaucoup facilitée si l'on disposait d'un procédé de dosage plus rapide et plus commode. Pour cela, nous avons songé à faire appel aux méthodes physiques telles que la densité et le point de solidification commençante. Ces méthodes ont, du reste, déja été employées avec succès, par Van der Laan (3) dans l'étude de la bromuration du toluène. Nous avons dû, tout d'abord, préparer de l'ortho et du parachlorotoluène purs, qui ont servi de point de départ à ce travail.

Ortochlorotoluène pur. — Il a été préparé au départ de l'*o*-toluidine technique; cette base, purifiée en la régénérant de son oxalate (Van der Laan), fut ensuite soumise à la réaction de Sandmeyer dans des conditions sensiblement les mêmes que celles indiquées par Erdmann (4). Toutefois, la décomposition du diazoïque par Cu^2Cl^2 était effectuée à froid et pendant une durée plus longue. L'orthochlorotoluène fut soumis à un fractionnement répété et présentait alors le point de solidification commençante de — 35°,6, point, légèrement inférieur à celui indiqué par Haase (5), lequel a trouvé — 34°.

Nous avons alors préparé l'ortochlorotoluène par une autre méthode, qui a consisté dans la sulfonation ménagée du mélange de la chloruration du toluène et dont le principe a été indiqué par Seelig (*loc. cit.*). L'opération a porté sur 1200 gr. de chlorotoluène technique, qui fut chauffé avec de l'acide sulfurique concentré,

(1) Graebe, *Lieb. Ann.*, 1893, t. 276, p. 54.

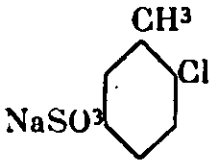
(2) Cohen, Dawson, Blockey et Woodmansey, *Chem. Soc.*, 1910, t. 97, p. 1626.

(3) Van der Laan, *Rec. tr. ch. Pays-Bas*, 1905, t. 26, p. 1.

(4) Erdmann, *Lieb. Ann.*, t. 272, p. 146.

(5) Haase, *D. ch. G.*, 1893, t. 26, p. 1053.

à 115-120° pendant quelques heures (1). Un courant de vapeur permet ensuite de séparer le carbure non sulfoné duquel on extrait le parachlorotoluène. Quant au produit restant, il est ensuite versé dans 5 litres d'eau et le chlorotoluène-sulfonate de sodium est précipité par l'addition de 2 litres d'eau saturée de sel et 500 gr. de sel solide. Le magma est essoré et soumis à deux recristallisations successives dans l'eau bouillante. Il constitue l'orthochlorotoluène-sulfonate de sodium 1.2.5 dont la constitution :



a été établie par Wynne (2). Ce sel, desséché dans le vide à 100°, a donné à l'analyse les chiffres suivants :

Analyse. — 0gr,1990 de substance ont donné 0gr,0613 de Na^2SO^4. — Trouvé : Na 0/0, 9.98. — Calculé pour $C^7H^6ClSO^3Na$: Na 0/0, 10.06.

Le sel sodique est ensuite hydrolysé en le chauffant avec de l'acide sulfurique à 75 0/0 et entraînant le chlorotoluène par un faible courant de vapeur; le produit décanté est lavé et distillé. Afin de disposer d'un point de départ d'une pureté certaine, le chlorotoluène ainsi régénéré fut soumis à une nouvelle sulfonation partielle, le sel sodique recristallisé et hydrolysé à son tour, comme la première fois.

L'orthochlorotoluène ainsi obtenu se solidifie à —35°,1, qui est le point que nous avons définitivement adopté.

Parachlorotoluène. —Il a été préparé d'abord au départ de paratoluidine pure, et ensuite en l'isolant du produit provenant de la sulfonation ménagée du mélange des chlorotoluènes techniques. Les produits bruts dont le point de solidification est compris entre + 6° et + 7° ont ensuite été purifiés par congélations successives. Pour cela, ils sont refroidis dans la glace, en agitant constamment et la neige ainsi obtenue est essorée dans un entonnoir refroidi, les cristaux pressés sont fondus et le produit distillé. Ces opérations, répétées jusqu'à point de fusion constant ont fourni, après quatre congélations successives du parachlorotoluène fondant de + 7°,8 à 7°,9; le point le plus élevé indiqué dans la

(1) Voir *Soc. des matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis* et A. Wahl, Brev. fr., p. 524-537 du 6 mars 1920.

(2) Wynne, *Chem. Soc. trans.*, 1892, t. 61, p. 1072.

littérature est 7°,4 (1). Le chlorotoluène ainsi obtenu a donné à l'analyse les chiffres suivants :

Analyse. — 0gr,1618 de substance ont donné 0gr,1818 de AgCl. — Trouvé : Cl 0/0, 27.80. — Calculé pour C^7H^7Cl : Cl 0/0, 28.00.

Les constantes des deux chlortoluènes ainsi purifiés sont :

Orthochlorotoluène :

$Eb_{760.4} = 158°,4\text{-}158°,7$ (corr.) $F = -35°,1$ $D^{20}_{20} = 1.0843$ (2)

Parachlorotoluène :

$Eb_{759.9} = 161°,7\text{-}162°,2$ (corr.) $F = +7°,8$ $D^{20}_{20} = 1.0714$

Courbe des densités. — Bien que la différence entre les deux densités ne s'élève qu'à 129 unités de la quatrième décimale, les indications de la densité pourraient être utiles pour déterminer la composition des mélanges d'isomères. C'est d'ailleurs, en se servant des densités que Cohen, Dawson, Blockey et Woodmansey (*loc. cit.*) ont déterminé la composition des mélanges de toluène, chlorotoluènes et chlorure de benzyle qu'ils obtenaient dans la chloruration du toluène bouillant, dans diverses conditions d'éclairage, d'humidité, etc. Nous avons établi la courbe des variations de la densité prise à 20°, en fonction de la composition des mélanges : voici les chiffres obtenus :

Composition du mélange		Densité D^{20}_{20}.
Ortho.	Para.	
100.00	0.0	1.0843
79.73	20.26	1.0817
50.94	49.05	1.0781
21.2	78.7	1.0742
0.0	100.00	1.0714

On constate ainsi que la variation de la densité est une fonction linéaire, c'est-à-dire que le mélange ne donne lieu à aucune contraction. La même chose a, d'ailleurs, été constatée par Van der Laan dans le cas des bromotoluènes.

Diagramme de fusion. — Nous avons établi ce diagramme en déterminant la température de solidification commençante de mélanges de composition connue. Le cryoscope était constitué par

(1) Seubert, *D. ch. G.*, t. 22, p. 2519 indique respectivement $D^{20}_{20} = 1.08323$ et 1.07123.

(2) Ces densités ont été prises à 20°, mais les pesées n'ont pas été rapportées au vide.

un vase de Dewar contenant un mélange de neige carbonique et d'acétone dont la température était inférieure, de 5 à 10°, à celle du point de solidification cherché. Le produit était placé dans une éprouvette protégée par une autre, plus large, plongeant dans le mélange réfrigérant. La température étant donnée par un thermomètre à toluène dont on pouvait apprécier le 1/10 de degré et qui avait été vérifié en déterminant d'une part le zéro et d'autre part la température de solidification du mercure. Voici les points observés, chacun étant le résultat moyen de plusieurs déterminations :

Composition du mélange		
Ortho.	Para.	Point de solidification.
0.0	100.0	+ 7°8
19.4	80.6	— 2,4
39.9	60.1	— 14,7
50.4	49.6	— 23,1
60.2	39.8	— 33,0
66.2	33.8	— 40,5
71.3	28.7	— 47,3
73.0	27.0	— 49,8
75.4	24.6	— 48,2
76.4	23.6	— 47,8
84.8	15.2	— 42,6
100.0	0.0	— 35,1

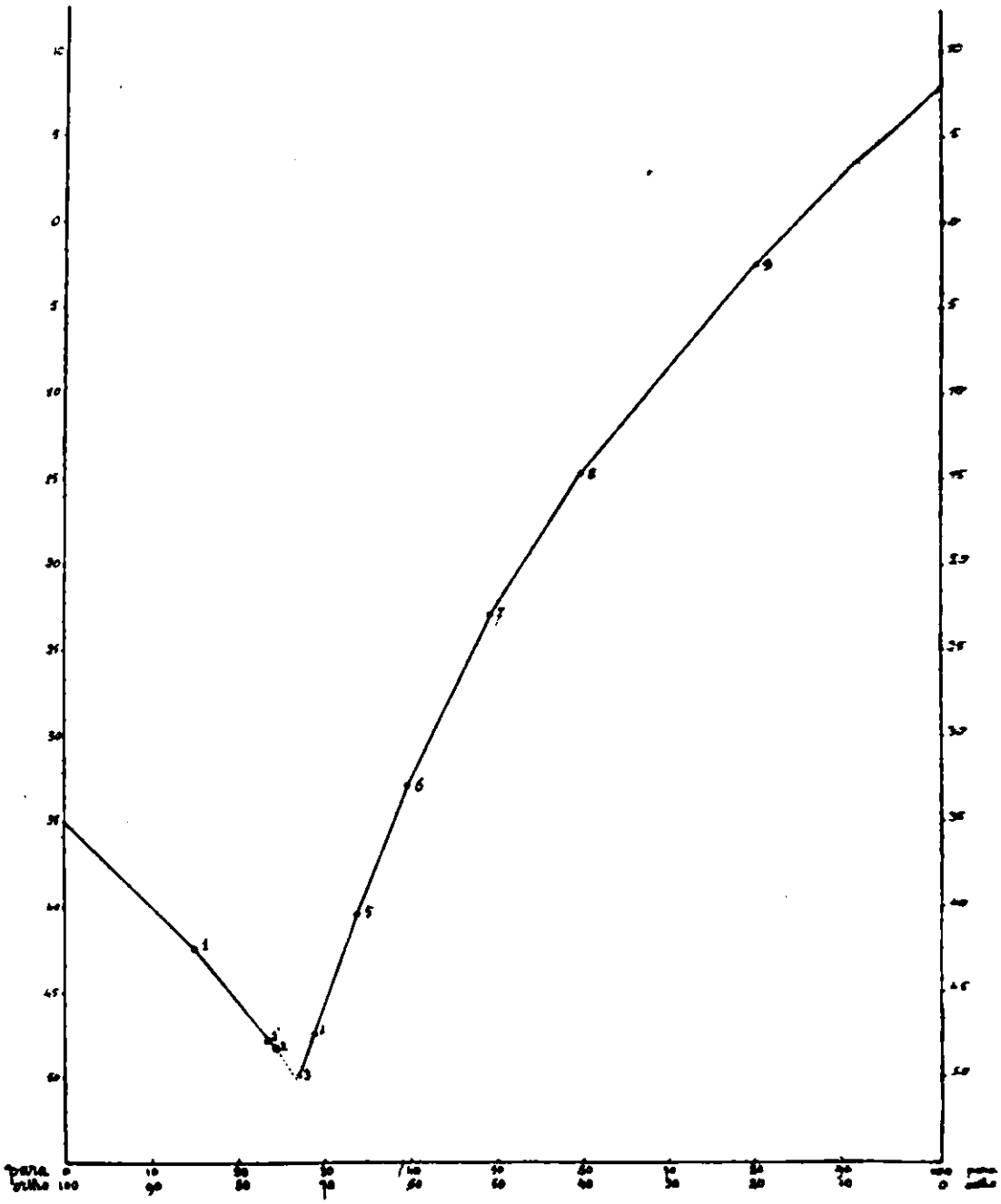
Ces points donnent la courbe ci-contre qui montre un point eutectique situé vers — 50°, lequel correspond à une composition de 73 0/0 d'orthochlorotoluène et 27 0/0 de para.

En possession de ces données, nous avons alors entrepris l'étude de la chloruration du toluène en vue de la composition du chlorotoluène ainsi obtenu.

Au cours de ce travail, notre attention fut attirée sur des déterminations analogues, mentionnées dans les *Tables annuelles des constantes* et exécutées par J. Vermeulen. Ces déterminations se trouvent décrites dans une thèse hollandaise que nous avions, à ce moment, vainement essayer de nous procurer chez les éditeurs d'Amsterdam. C'est seulement pendant l'impression du présent mémoire que M. Marie a eu l'amabilité de nous communiquer le travail hollandais original intitulé : *Kwantitatief onderzoek over de nitrasie van toluol, en zijw in de zijketen gechloreerde derivates*. Dans un chapitre additionnel, l'auteur traite aussi des chlorotoluènes, mais les mélanges qu'il a examinés renfermeraient de 54.7 à 100 0/0 de parachlorotoluène et ainsi qu'il l'indique il n'a pas continué l'étude de la chloruration du toluène.

Le travail de Vermeulen n'a, du reste encore, été publié dans aucun recueil scientifique, tout au moins à notre connaissance.

Chloruration du toluène. — La chloruration du toluène sec était effectuée à la lumière diffuse en présence de 2,5 à 3 0/0 de fer en limaille qui était agitée pendant l'opération; le ballon tubulé dans



lequel le toluène était chloré par du gaz lavé dans H^2SO^4 se trouvait refroidi extérieurement ou chauffé suivant le cas. La chloruration n'était pas poussée à fond, ou s'arrêtait lorsqu'elle avait atteint 60-70 0/0 de l'absorption théorique du chlore. Le produit, décanté, lavé à l'eau, au carbonate de soude et séché, était ensuite soumis à la distillation fractionnée avec une colonne

de 60 cm. de haut; on en séparait le toluène inaltéré, et les produits lourds. On considérait comme chlorotoluènes le produit passant de 154 à 162°. Afin d'avoir des résultats comparables, il est absolument nécessaire de s'en tenir à des limites de température déterminées car, pendant la distillation d'un mélange de chlorotoluènes, la composition du produit qui distille varie sensiblement et d'une manière continue. Il en résulte qu'on s'exposerait à des erreurs si l'on n'opérait pas sur des fractions dont le point d'ébullition est bien défini et toujours le même.

Le produit de la chloruration, ainsi séparé, a été examiné au double point de vue de la densité et du point de solidification. D'une manière générale, les résultats entre les deux déterminations sont concordants, mais, en raison de la grande sensibilité de la densité, il peut exister des écarts dans les estimations de la composition des mélanges, écarts qui peuvent aller jusqu'à 5 0/0. En effet, une variation d'une unité de la quatrième décimale entraîne une variation qui atteint presque 1 0/0, dans le dosage des constituants, de telle sorte que la moindre trace d'impureté peut amener des perturbations qui ne sont pas manifestées d'une manière aussi nette dans la détermination du point de fusion. D'autre part, cette dernière détermination est aussi la plus rapide et peut être renouvelée plusieurs fois dans un temps très court. Aussi est-ce ce procédé qui nous a servi le plus fréquemment dans cette recherche. Toutefois, il est toujours très utile de déterminer également la densité, ce qui permet de se rendre compte que le produit examiné ne renferme pas autre chose que du chlorotoluène, condition nécessaire sans laquelle le point de solidification n'aurait aucun sens précis.

En examinant de cette manière des mélanges provenant de la chloruration de quantités importantes de toluène, au voisinage de 10 à 15°, on a obtenu les résultats :

	Point de solidification.	Composition Ortho.	Composition Para.	Densité calculée.	Densité trouvée.
I.....	—31°5	58.8	42.0	1.0789	1.0786
II.....	—30,2	57.5	42.5	1.0788	1.0791
III.....	—30,2	»	»	1.0788	1.0784

Dans un grand nombre d'autres essais effectués dans les mêmes conditions, nous n'avons jamais dépassé la teneur de 58 0/0 d'orthochlorotoluène pour 42 0/0 de para. Cohen et Dakin ont trouvé 65 0/0 d'ortho dans le produit de la chloruration en présence d'aluminium amalgamé, et Seelig a trouvé dans le chlorotoluène

qu'il a examiné 58 0/0 d'ortho et 32 0/0 de para, en admettant que ce chlorotoluène ne titrait que 90 0/0, c'est-à-dire que la proportion relative ortho-para était environ 64 0/0 d'ortho pour 36 0/0 de para. La proportion de 2 p. d'ortho pour 1 p. de parachlorotoluène est admise, comme étant la proportion normale, par Cohen, Dawson, Blockey et Woodmansey; c'est sur cette proportion que sont établis leurs calculs de la densité de mélanges plus complexes (1).

Les résultats obtenus par l'examen du point de solidification commençante présentant une différence assez notable avec ceux de Seelig et de Cohen et de ses collaborateurs, nous avons voulu les comparer à ceux que fournit l'oxydation permanganique et la séparation des acides chlorobenzoïques. On a donc oxydé 20 gr. de chlorotoluène F. — 30°,2, mis en suspension dans 600 cc. d'eau bouillante, en ajoutant peu à peu 60 gr. $KMnO^4$; l'oxydation terminée, le réfrigérant est renversé et le peu de produit inaltéré est distillé; on a recueilli ainsi 5 gr. de chlortoluène. Le bioxyde de manganèse est essoré, lavé, les eaux concentrées à 300-400 cc. et acidifiées donnent un premier précipité d'acide chlorobenzoïque (I); en concentrant à 150 cc. il se forme un deuxième dépôt (II) pesant 0gr,85, fondant à 137° et constitué, par conséquent, par de l'acide ortochlorobenzoïque. Le précipité I pesant 12gr,8 est repris par 500 cc. d'eau et après ébullition, le résidu insoluble est filtré rapidement: il pèse 5gr,5 et fond à 234°, les eaux-mères refroidies à 70° et filtrées donnent encore 0gr,6 de produit fondant à 228-233°. Enfin les eaux-mères refroidies déposent 4gr,85 de cristaux feutrés F. à 134°; et par évaporation et dessication on recueille finalement encore 1gr,7 de cristaux desquels on peut encore retirer 0gr,85 d'acide orthochlorobenzoïque F. à 137-138°. Si on considère les deux produits fondant à 234-233° pesant ensemble 6gr,1 comme de l'acide *p*-chlorobenzoïque à peu près pur dont le point de fusion est 236°, on trouve que le mélange renfermait 46,8 0/0 d'acide parachlorobenzoïque, et que, par suite, le chlorotoluène primitif devait renfermer cette proportion de parachlorotoluène. Ce chiffre est sans doute légèrement supérieur à la réalité, et confirme celui indiqué par la méthode du point de congélation, qui est de 42,5 0/0.

Nous croyons donc pouvoir considérer que le chlorotoluène résultant de la chloruration, en présence de fer, à la température de 10 à 15° présente la composition moyenne de 58 0/0 orthochlorotoluène et 42 0/0 de parachlorotoluène.

(1) Cohen, etc., *Chem. Soc.*, 1910, t. 97, p. 1626.

Influence de la température. — La température ne parait pas exercer une influence très notable sur la composition du mélange de chlorotoluènes; celle-ci reste très sensiblement constante. Voici quelques chiffres obtenus :

Température.	Solidification commençante.	Composition. Ortho.	Para.
0° à + 5°	— 28°5	»	»
10°	— 29,2	57.0	43.0
30	— 28,9	56.5	43.5
50 (I)	— 27,9	55.5	44.5
50 (II)	— 27,1	54.5	45.5
65	— 28,5	56.0	44.0

Comme on le voit, il y a une variation peu sensible.

Influence du catalyseur. — Si, dans les essais de chloruration, on remplace le fer par l'aluminium, la réaction devient beaucoup plus difficile à conduire, car elle s'amorce brusquement en provoquant, en même temps qu'une élévation de température, une forte coloration de la masse. La distillation laisse une quantité notable de résidu.

Parmi les catalyseurs, l'action la plus curieuse est celle du tétrachlorure de plomb ammoniacal signalée par Seyewetz et Biot (1). D'après ces auteurs, l'ébullition du toluène, en présence de ce sel, fournit exclusivement de l'orthochlorotoluène. Cependant, nous avons essayé à maintes reprises de préparer ainsi du chlorotoluène, mais, pour une raison qui nous échappe, nous n'avons jamais réussi à observer une réaction sensible du toluène bouillant sur le tétrachlorure de plomb ammoniacal provenant d'un grand nombre de préparations différentes.

Nous avons alors essayé de chlorer du toluène en présence de chlorure de plomb ordinaire $PbCl^2$, pensant qu'il serait possible qu'il se produisît du tétrachlorure instable et susceptible de réagir comme le tétrachlorure de plomb ammoniacal. Or, en introduisant du chlore dans du toluène, en présence de $PbCl^2$, il n'y a pas de réaction à froid; celle-ci ne commence qu'à chaud et en présence d'une grande quantité de ce sel. Au voisinage de 100°, la réaction devient régulière, comme elle l'est d'ailleurs en l'absence de tout catalyseur. Mais tandis que la réaction du chlore sur le toluène à chaud fournit, dans les mêmes conditions, exclusivement du chlorure de benzyle, on constate qu'en présence de chlorure de

(1) Seyewetz et Biot, *Bull. Soc. chim.*, (3), 1903, t. 29, p. 222.

plomb la formation de chlorure de benzyle passe au second plan et qu'il se produit surtout du chlorotoluène.

La présence du chlorure de plomb change le sens de la réaction en orientant le chlore vers le noyau benzénique.

Pour que la réaction se produise dans de bonnes conditions, le chlore doit arriver dans le fond du ballon, au sein du chlorure de plomb ; de plus, le courant doit être lent, de sorte que le chlore soit absorbé par le liquide, sans quoi cet élément, en rencontrant les vapeurs dans l'atmosphère du ballon, fournirait du chlorure de benzyle. Enfin, la grande densité du $PbCl^2$ oblige à l'agiter constamment pour empêcher qu'il ne se dépose. Voici un exemple d'une chloruration dans ces conditions.

425 gr. de toluène ont été chlorés à 100°, en présence de 425 gr. de $PbCl^2$ jusqu'à augmentation de poids correspondant à 60 0/0 de la théorie; le chlorure de plomb est alors essoré et lavé à l'éther; l'éther est ajouté au chlorotoluène brut qui est lavé et distillé à la pression ordinaire. On a recueilli les fractions suivantes :

Éb. 110-115°	121gr	(1)
116-154	31	(2)
155-160	190	(3)
160-166	63	(4)
Résidu	80	(5)

Les fractions 3 et 4 renferment du chlorotoluène et du chlorure de benzyle reconnaissable à la réaction que ce dernier fournit avec le nitrate d'argent en solution alcoolique. Or, pour étudier la composition du chlortoluène il faut, au préalable, le débarrasser du chlorure de benzyle. Nous avons d'abord essayé de détruire celui-ci en ajoutant au produit bouillant, du fer en limaille, mais il y a en même temps destruction partielle de chlorotoluène qui, sans doute, se condense avec le chlorure de benzyle. Le procédé qui convient parfaitement consiste à faire bouillir le mélange brut avec une solution aqueuse de sulfanilate de soude en présence de carbonate de soude. Dans ces conditions, le chlorure de benzyle est transformé en benzylanilinesulfonate de sodium (1), soluble dans l'eau, et il reste le chlorotoluène seul :

$$C^6H^5\text{-}CH^2Cl + NH^2\text{-}C^6H^4\text{-}SO^3Na = HCl + C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}NH\text{-}C^6H^4\text{-}SO^3Na$$

On a donc réuni les fractions 3 et 4 et on les a fait bouillir avec 250 gr. d'eau, 100 gr. de sulfanilate de soude et 20 gr. de carbo-

(1) Farbwerke de Hœchst D. R. P., 91503, 92084, 93539, 97847, 97848.

nate de soude pendant 7 h. 1/2. La couche huileuse ne présentait plus, à ce moment, de réaction avec le nitrate d'argent alcoolique (1) ; elle fut décantée, lavée, entraînée à la vapeur d'eau et le produit distillé. On a recueilli ainsi du chlorotoluène avec un rendement de 55 0/0 de la théorie; le point de solidification fut trouvé — 35°,3, ce qui correspond à une teneur de 62 0/0 d'orthochlorotoluène, car ce point se trouve sur la branche ascendante de la courbe ainsi qu'on l'a vérifié. De plus, un échantillon de 10 gr. de ce produit, oxydé par le permanganate dans les conditions indiquées plus haut, a fourni un mélange d'acides chlorobenzoïques d'où l'on a extrait 38,3 0/0 d'isomère para, donc la composition du chlortoluène était de :

Orthochlorotoluène	61.7 %
Parachlorotoluène	38.3

Le toluène chloré dans les mêmes conditions à 100°, mais en l'absence de chlorure de plomb, fournit à la distillation fractionnée exclusivement du toluène régénéré et du chlorure de benzyle sans portion intermédiaire appréciable contenant du chlorotoluène. Dans leurs essais sur la chloruration du toluène bouillant, à la lumière diffuse, Cohen et ses collaborateurs ont conclu, d'après la densité du mélange obtenu, qu'il se formait environ 94 0/0 de chlorure de benzyle et 6 0/0 de chlorotoluène.

Ainsi le chlorure de plomb oriente la réaction vers la formation du chlorotoluène et celui-ci est encore constitué, dans ce cas, par un mélange d'ortho et de parachlorotoluène dans lequel la proportion d'ortho est légèrement supérieure à celle qu'on trouve dans le chlorotoluène préparé en présence de fer et à froid.

Cette action catalytique du chlorure de plomb $PbCl^2$ n'avait pas encore été signalée. Page, qui soumit les sels métalliques à une étude systématique au point de vue de leur action catalytique dans la chloruration, ne mentionne pas d'action particulière pour ce sel (2).

Toutefois, Schluederberg (3) mentionne que le chlore électrolytique ou le chlore activé par la lumière, réagit sur le toluène en présence de $PbCl^4$ en fournissant exclusivement du chlorotoluène.

L'influence incontestable du chlorure de plomb $PbCl^2$ permet d'expliquer la formation de chlorotoluène que l'on observe acciden-

(1) Schultz, *D. ch. G.*, 1884, t. 17, p. 1675.
(2) Page, *Lieb. Ann.*, t. 225, p. 196.
(3) *Journ. of phys. Chem.*, t. 12, p. 574, *Centrahlatt*, 1909, t. 1, p. 65.

tellement dans la préparation industrielle du chlorure de benzyle. En effet, ce chlorotoluène prend naissance lorsqu'il s'introduit fortuitement de l'humidité dans les appareils, laquelle provoque l'attaque énorgique du plomb avec formation abondante de $PbCl^2$. Cette accumulation de chlorure de plomb favorise, par conséquent, l'orientation du chlore vers le noyau et il en résulte que le chlorure de benzyle contient alors une grande proportion d'un produit plus léger, qui n'est autre chose que du chlorotoluène.

Une certaine quantité de ce produit, provenant d'un lot de plusieurs centaines de kilogrammes, fut distillée et la portion bouillant de 150 à 175° fut recueillie. On a traité $1^{kg},500$ de celle-ci par le sulfanilate de soude, comme il a été dit, jusqu'à disparition de la réaction au nitrate d'argent, et on a obtenu finalement un peu plus d'un kilogramme de produit passant à 153-158°. Malgré ce traitement, il devait rester une petite quantité d'impureté dans ce chlorotoluène, car il fut impossible de le congeler même à — 50°. Sa composition dût être déterminée par l'oxydation qui a fourni un mélange d'acides chlorobenzoïques contenant 34,6 0/0 d'acide para ; on en déduit que la composition du chlorotoluène primitif était sensiblement de :

Parachlorotoluène	34.6 %
Orthochlorotoluène	65.4

c'est-à-dire qu'elle correspond à celle trouvée pour le chlorotoluène préparé au laboratoire, en présence de chlorure de plomb.

Conclusions. — Nous avons établi le digramme de fusion des mélanges d'ortho et parachlorotoluène, et avec son aide nous avons étudié la composition du mélange résultant de la chloruration du toluène. Ce mélange renferme en moyenne 58 0/0 d'ortho et 42 0/0 de parachlorotoluène et cette composition ne varie qu'insensiblement avec la température. Enfin, nous avons montré que le chlorure de plomb agit catalytiquement en orientant à chaud la chloruration vers le noyau, et en fournissant un mélange d'ortho et de parachlorotoluène dans lequel on a trouvé 62 0/0 d'orthochlorotoluène. Cette action catalytique du chlorure de plomb n'avait pas encore été signalée. Elle permet d'expliquer la formation de chlorotoluène que l'on observe accidentellement dans la préparation industrielle du chlorure de benzyle. Ce chlorotoluène prend naissance lorsqu'il s'introduit fortuitement de l'humidité dans les appareils, laquelle contribue à la formation abondante de chlorure de plomb. On constate alors, à la distillation, une forte proportion de chlorotoluène.

Le chlorotoluène formé dans ces conditions, ainsi que celui venant d'opérations industrielles, présente une composition sensiblement normale, quoique légèrement plus riche en dérivé ortho.

N° 45. — Sur l'interversion du saccharose dans la liqueur cupro-alcaline; par E. CANALS.

(23.4.1922).

Une des méthodes classiques de dosage du sucre interverti, en présence de saccharose, est celle qui utilise la propriété réductrice du premier sucre sur la liqueur cupro-alcaline avec l'indifférence du saccharose pour cette même liqueur.

Or, ces deux faits, pouvoir réducteur du sucre interverti et indifférence du saccharose, ne sont *rigoureusement exacts* que si l'on opère à froid (15° à 20°). Mais si l'on pratique l'opération à chaud, et c'est le cas de tous les procédés de dosage basés sur la réduction de la liqueur cuivrique, *le saccharose s'intervertit partiellement pendant l'opération* et précipite dès lors une certaine quantité d'oxyde cuivreux.

La quantité du Cu^2O formé dans ce cas est relativement restreinte, surtout si le saccharose est en faible proportion, mais pour des dosages de petites quantités de sucre interverti en présence de fortes proportions de saccharose les erreurs sont de l'ordre de 50 à 60 0/0.

Voici les résultats d'expériences qui ont été faites sur deux sucres chimiquement purs : un sucre cristallisé du commerce, et un sucre raffiné, cristallisé, préparé spécialement pour moi par les Raffineries Saint-Louis de Marseille.

Les solutions à 20 0/0 de ces sucres, abandonnés pendant 72 h. dans la liqueur cuivrique à la température du laboratoire 15° à 16° n'ont donné aucune réduction.

Action de la teneur en saccharose.

I. *Méthode directe.* — On sait que cette méthode consiste à verser goutte à goutte, jusqu'à décoloration, la solution sucrée réductrice dans la liqueur cuivrique portée à l'ébullition. Avec des solutions de sucre interverti et de saccharose, solutions ne différant seulement que par la teneur en saccharose, celle de sucre interverti étant toujours la même, j'ai réduit 10 cc. de liqueur cuivrique titrée. Le nombre de cc. de solution sucrée versée pour

obtenir la décoloration est en raison inverse de la teneur en saccharose de la solution :

		Pour décoloration il a fallu :
I	10 cc. solution sucre interverti à 0gr,500 0/0. 20 cc. solution saccharose à 20 0/0.....	cc 8,8
II	10 cc. solution sucre interverti..... 10 cc. solution saccharose..... 10 cc. H^2O distillée.....	12,2
III	10 cc. sucre interverti..... 5 cc. solution saccharose..... 15 cc. H^2O distillée.....	14,5
IV	10 cc. sucre interverti..... 20 cc. H^2O distillée.....	17

Donc le saccharose intervient dans la décoloration; il s'hydrolyse pendant l'opération.

II. *Méthode de* G. Bertrand. — D'un emploi facile, et d'une précision très satisfaisante, si l'on observe toutes les indications de l'auteur, cette méthode est aujourd'hui fréquemment utilisée dans les laboratoires de biologie. On sait qu'elle consiste à chauffer la solution sucrée réductrice en présence d'un excès de liqueur cupro-alcaline. On maintient l'ébullition exactement 3 minutes, on laisse reposer quelques instants et on filtre sur amiante Cu^2O formé. On dissout cet oxyde cuivreux dans un excès de sulfate ferrique et on dose par MnO^4K le sulfate ferreux formé.

Avec les solutions sucrées précédentes, j'ai obtenu les résultats suivants :

		Sucre interverti.
I	10 cc. solution sucre interverti..... 20 cc. solution saccharose.....	gr 0,072
II	10 cc. solution sucre interverti..... 10 cc. solution saccharose..... 10 cc. H^2O distillée.....	0,065
III	10 cc. solution sucre interverti..... 5 cc. solution saccharose..... 15 cc. H^2O distillée.....	0,0545
IV	10 cc. solution sucre interverti..... 20 cc. H^2O distillée.....	0,0495

Ces chiffres confirment bien les précédents; donc pendant

l'opération le saccharose s'intervertit, et la quantité de sucre interverti formé est en fonction directe de la teneur en saccharose de la solution.

Action de la chaleur.

Mais aussi, la quantité de saccharose interverti est en relation directe avec la quantité de chaleur fournie et la durée du chauffage.

I. *Chauffage à feu nu.* — Trois récipients, de mêmes dimensions, renfermant 25 cc. de solution de saccharose à 20 0/0, ont été traités identiquement par la méthode de Bertrand.

Les résultats sont les suivants :

I = 32 mgr. II = 27 mgr. III = 31 mgr.

II. *Chauffage au bain-marie bouillant.* — Ces mêmes solutions, chauffées non pas à feu nu mais au bain-marie bouillant (99-100°) pendant 15 min. ont donné les chiffres que voici :

I = 16 mgr. II = 17 mgr. III = 15 mgr.

Donc l'hydrolyse du saccharose avec le chauffage à feu nu est beaucoup plus intense. On peut remarquer aussi que les premiers résultats présentent jusqu'à 5 milligr. de différence.

Ce fait, je l'ai constaté de nombreuses fois, et les chiffres obtenus avec des solutions saccharosées identiques, peuvent différer de 5, 7 et même 10 milligr. si on ne prend pas des précautions avec le chauffage direct au Bunsen. Il faut en effet pour ces dosages, se servir toujours des mêmes becs dont on règle la flamme pour que les premières bulles d'ébullition de 40 cc. (20 + 20) de liqueur cupro-alcaline, plus les 25 cc. de liqueur sucrée, se fassent en 3 min. environ; on maintient l'ébullition à partir de ce moment. exactement 3 min. ainsi que l'indique G. Bertrand, pour les sucres réducteurs.

En outre il faut se servir de récipients ayant le même diamètre et surtout éviter de chauffer les parois de ces vases. Si on n'observe pas cette dernière précaution, Cu^2O est orangé clair, et ne se dépose pas facilement au fond du récipient, ce qui facilite sa réoxydation pendant le repos. Avec le chauffage au B.-M. bouillant, on évite ces inconvénients, les écarts entre les résultats donnés par des solutions identiques ne dépassent jamais 3 milligr.,

Cu^2O se forme toujours très bien, se déposant normalement, et, ce qui est beaucoup plus important, l'inversion du saccharose est bien moins intense.

Action de la durée du chauffage au bain-marie.

Les expériences ont été faites avec une solution de saccharose à 20 0/0 et en versant 25 cc. de cette solution dans chaque récipient. Les proportions de liqueur cupro-alcaline étaient celles indiquées par G. Bertrand dans sa méthode. Le bain-marie, disposé pour recevoir 3 récipients chaque fois (les récipients pouvant plonger dans l'eau) était porté au préalable à l'ébullition; les vases introduits à ce moment étaient maintenus pendant des temps variables.

Temps.	Résultats en milligrammes de sucre interverti.		
5 min.	Traces indosables avec tableaux de Bertrand = $0^{cc},5$ MnO^4K		
10 —	I = 10,5	II = 11	III = 10
15 —	I = 16	II = 17	III = 15
20 —	I = 21	II = 22	III = 19,5
30 —	I = 31	II = 28,5	III = 31,5
45 —	I = 45	II = 44,5	III = 41

Un premier examen de ce tableau montre que plus la durée du chauffage augmente, plus il y a de saccharose hydrolysé, ce qui était à prévoir.

La deuxième conclusion est importante : au delà de 20 min. de chauffage les résultats ne sont pas très concordants entre eux, les écarts sont à peu près du même ordre de grandeur que dans le chauffage à feu nu.

Enfin, on voit aussi que la durée du séjour au bain-marie bouillant la plus satisfaisante est de 10 minutes.

Essai de stabilisation du saccharose par les alcalis.

Quelques auteurs ayant indiqué que le saccharose traité au préalable par des alcalis ne se laissait pas décomposer ensuite par la vapeur d'eau à 100°, j'ai traité différents échantillons d'une même solution de saccharose à 20 0/0 par des quantités croissantes de lessive de potasse à 30 0/0. J'abandonnais pendant quelques minutes; puis, additionnés de liqueur cupro-alcaline, ces

échantillons étaient portés pendant 10 min. au B.-M. bouillant. Le dosage était toujours terminé par la méthode de Bertrand :

	Sucre interverti.
	mgr
25 cc. solution saccharose + 10 cc. H^2O distillée	13,5
— + 1/2 cc. KOH + 9cc,5 H^2O distillée	13
— + 1 cc. KOK + 9 cc. H^2O distillée	11
— + 2 cc. KOH + 8 cc. H^2O distillée	16,5
— + 3 cc. KOH + 7 cc, H^2O distillée	14
— + 4 cc. KOH + 6 cc. H^2O distillée	17,5
— + 5 cc. KOH + 5 cc. H^2O distillée	20
— + 10 cc. KOH	22

La lessive de potasse ajoutée avant l'opération n'empêche donc pas l'interversion; résultat à prévoir, car la liqueur cuivrique, étant fortement alcaline, aurait fourni elle-même le stabilisant.

Par conséquent, le saccharose s'hydrolyse pendant le dosage des sucres réducteurs.

Il faudra avoir donc soin, pour chaque dosage d'un mélange de sucre réducteur et de saccharose, de faire un essai du saccharose seul, et de retrancher les chiffres obtenus. Ainsi :

Sucre Saint-Louis.		Sucre interverti en milligrammes. Trouvé.	Difference.
I	10 cc. solution sucre interverti.... 20 cc. solution saccharose à 20 0/0.	60,5	50
II	Id.	57,5	47
III	20 cc. solution saccharose à 20 0/0. 10 cc. H^2O distillée	10,5	
IV	10 cc. solution sucre interverti.... 20 cc. H^2O distillée		49,5

Sucre Candi.		Sucre interverti en milligrammes. Trouvé.	Difference.
I	10 cc. solution sucre interverti.... 20 cc. solution saccharose à 20 0/0.	63,5	47
II	Id.	65	48,5
III	20 cc. solution saccharose seul.... 10 cc. H^2O distillée	16,5	
IV	10 cc. solution sucre interverti.... 20 cc. H^2O distillée		49,5

Conclusions.

De tous ces tableaux et chiffres, il se dégage les conclusions suivantes :

1° Le saccharose s'hydrolyse, pendant le dosage des sucres réducteurs, par la liqueur cupro-alcaline;

2° La quantité de sucre interverti formée est en fonction directe de la teneur en saccharose de la solution sucrée, de la durée et mode de chauffage, et de la température à laquelle on porte la liqueur cuivrique.

Le mode opératoire donnant des résultats satisfaisants, est le suivant :

Les solutions sucrées sont placées dans des verres de bohème de 75 millim. de diamètre. On les additionne de 40 cc. (20 + 20) de liqueur cupro-alcaline, selon la formule de G. Bertrand.

On porte le B.-M., disposé pour recevoir ces verres, à l'ébullition. On place alors les vases, plongeant bien dans l'eau bouillante et on les maintient 10 min. à cette température. On retire, on laisse déposer 2 min. et on termine le dosage par la méthode de G. Bertrand.

Le chiffre trouvé pour le récipient ne contenant que le saccharose est retranché du chiffre trouvé pour la solution sucrée mixte.

ERRATUM

Dans le dernier numéro du *Bulletin*, p. 394, le titre du mémoire de MM. Matignon et Fréjacques doit être ainsi modifié : *Étude sur la transformation du carbamate d'ammoniaque en urée.*

DE L'ODEUR ET DE SES RELATIONS AVEC LA STRUCTURE MOLÉCULAIRE

Conférence faite au Collège de France
(Laboratoire de M. le professeur Ch. MOUREU)
le 25 Février 1922.

Par M. Raymond DELANGE

I. — De l'odeur.

Au cours de la présente étude sur l'odeur et sur ses relations avec la constitution chimique des corps, nous envisagerons successivement :

Quelques-unes des théories qui ont été proposées, concernant la nature des phénomènes odorants et le mécanisme de l'olfaction.

Certaines, parmi les méthodes que l'on a tenté d'appliquer à la mesure de ces phénomènes.

Puis, après avoir examiné les caractères physiques généraux qui semblent favoriser l'odeur, nous verrons quel degré de parallélisme existe entre les modifications qui affectent la nature de cette odeur et celles qui touchent à la constitution chimique d'un corps.

Vous verrez que nous ne pourrons pas établir de lois bien générales, mais seulement étudier de simples relations. Nous évoquerons des faits moins intéressants par leur fécondité que par les observations pittoresques qu'ils suggèrent, faits autorisant, toutefois, l'espoir qu'avec le temps de véritables lois pourront se dégager.

Il peut sembler que les corps organiques doués de propriétés odorantes sont très nombreux, cependant il n'en est rien ; parmi l'énorme quantité de composés divers que la chimie organique permet d'isoler ou de préparer, les matières colorantes, les médi-

caments chimiques, les sucres, etc., sont en général complètement dénués d'odeur.

Les corps odorants les plus étudiés ont été les parfums, c'est-à-dire ceux qui possèdent une odeur agréable; dans un pays comme le nôtre, où l'industrie des huiles essentielles est extrêmement florissante et où celle des parfums artificiels occupe une place très honorable, les applications et par suite la connaissance de ces substances se sont beaucoup développées.

On s'accorde assez communément aujourd'hui à penser que si des phénomènes d'ordre physique permettent d'expliquer les sensations de la vue et de l'ouïe, le goût et l'odeur relèvent probablement de phénomènes chimiques.

De nombreuses théories se sont succédées pour en arriver là, en contradiction les unes avec les autres et invoquant tantôt la nature matérielle de l'odeur, tantôt l'existence de phénomènes vibratoires.

Le fait qu'une substance odorante émette des particules matérielles apparaît normal, et nous ne nous inquiétons plus aujourd'hui quand la balance n'accuse aucune variation de poids, provenant de la perte de ces particules, car nous savons qu'un corps peut détacher des millions de molécules par seconde pendant un siècle sans que la différence de poids atteigne un centième de milligramme.

Bien avant notre ère, déjà, il était admis que l'odeur était causée par la matière elle-même qui se détache sans cesse et vient agir sur notre organe olfactif.

Plus près nous, cette théorie, exacte cependant, était abandonnée, et l'on ne peut passer sous silence l'une des idées ingénieuses qui eut, au XVIIe siècle, un certain degré de succès.

Hermann Bœrhave (1668-1738) professeur à l'Université de Leyde, considérait que les essences odorantes étaient constituées par deux principes; l'un résineux, insoluble dans l'eau (*mater*) l'autre très subtil, à peine pondérable, éthéré, peut être gazeux (*spiritus rector*).

Le principe *mater* est invariable et commun à toutes les essences tandis que le *spiritus rector* confère à chacune d'elles les propriétés odorantes qui lui sont propres. Il est soluble dans l'eau, il parfume les eaux distillées.

Séparez le *spiritus rector* d'une essence, il reste une résine.

Malgré toute sa poésie, il fallut bien abandonner cette théorie et, au XVIIIe siècle, Fourcroy et Berthollet avaient repris la conception de la nature matérielle de l'odeur.

1° *Émission de particules matérielles par les sources odorantes.* — Les expériences suivantes sur la diffusion des parfums démontrent que les corps odorants émettent bien des particules de leur propre substance.

De nombreux corps tels que l'eau, le lait, les résines, les huiles, le papier, les métaux, le verre, les étoffes, etc., ont la propriété de fixer les odeurs par diffusion dans une enceinte fermée.

En 1895, Jacques Passy (1) démontra que les corps ci-dessus pouvaient, après un temps relativement court et sans qu'il y ait contact direct avec la matière odorante, acquérir des odeurs telles que celles du musc ou de la vanilline.

« On peut démontrer, dit l'auteur, que l'odeur est bien due à la diffusion dans l'atmosphère et à la fixation, par les différents milieux, du parfum primitif.

« C'est ainsi qu'un tissu qui a contracté le parfum de la vanilline résistera à l'action de lavages répétés, tandis que le bisulfite enlève l'odeur immédiatement. »

« Ainsi, conclut-il, toute production d'odeur s'accompagne de la diffusion dans l'atmosphère et de l'apport en contact avec la muqueuse olfactive de la substance odorante ».

En 1901, Henri Becquerel (2), à propos de la radioactivité de l'uranium, évoque de la façon suivante l'émanation de corpuscules provenant d'une source odorante :

« Il n'est peut-être pas inutile d'indiquer, dit-il, une hypothèse qui m'a guidé, jusqu'ici, et qui ne parait pas en désaccord avec la plupart des faits observés. J'ai déjà développé l'idée que si l'émission des rayons déviables, identiques aux rayons cathodiques, était la cause du rayonnement non déviable qui a tant d'analogie avec les rayons X, cette émission spontanée pouvant être comparée à l'évaporation d'un corps odorant, la radioactivité se rapprocherait d'un phénomène connu. L'énergie dissipée serait empruntée au corps actif lui-même, mais la perte de poids correspondante serait trop faible pour être observée. »

Ainsi, nous admettons avec ces auteurs l'émission par la source odorante de particules qui après diffusion dans l'atmosphère pénètrent dans les fosses nasales. Par quel mécanisme se réalise alors la perception de l'odeur ?

Mécanisme de l'olfaction. — Coulier montra en 1875, expérimentalement, que dans l'air il existait des centres de condensation de

(1) Jacques Passy, *C. R.*, t. **120**, p. 511.
(2) Henri Becquerel, *C. R.*, t. **133**, p. 977.

vapeur d'eau. En 1918, A. Durand (1) se reporta à ces expériences et compara les particules émises par les corps odorants à des ions, leur prêtant comme à ces derniers, le pouvoir de condenser de la vapeur d'eau.

A. Durand filtre de l'air à travers une bourre de coton, puis il le fait passer sur du musc ou sur du camphre et constate que l'air odorant a acquis la propriété de condenser la vapeur d'eau ; en effet, par détente, un léger brouillard prend naissance. De ces faits très simples, l'auteur déduit un mécanisme olfactif. L'inspiration provoquant une détente, la vapeur d'eau se condense autour des particules odorantes qui agissent ainsi enrobées d'eau sur les terminaisons olfactives.

Liant la perception olfactive à la condensation de la vapeur d'eau, Durand attribue les écarts de l'acuité de l'odorat, qui peuvent atteindre de 1 à 50 d'un jour à l'autre pour la même personne, aux variations des conditions atmosphériques, pression, ionisation, état hygrométrique.

A l'aurore, au crépuscule, l'état hygrométrique est plus élevé, la condensation plus facile, partant les odeurs plus pénétrantes.

Dans la pratique de la parfumerie la dilution d'un composé odorant favorise, d'une part, l'émission de particules plus fines, et d'autre part, l'action de flairer qui provoque de petites détentes successives, augmente la perceptibilité olfactive (2). Ainsi la substance odorante, émanée de la source, diffusée dans l'atmosphère et enrobée d'eau est amenée en contact intime avec la muqueuse nasale et les organes olfactifs.

Son retentissement sur ces organes sera, suivant certains auteurs, d'ordre physique ou d'ordre chimique suivant d'autres.

2° *Interprétation physique des phénomènes odorants.* — Voici comment Heinrich Teudt tend à expliquer la sensation d'odeur à l'aide des vibrations électroniques.

H. Teudt (3) expose que les vibrations des électrons à l'intérieur de la molécule provoquent des oscillations périodiques dans l'éther qui entoure les corps odorants, ces oscillations trop faibles pour qu'on les perçoive dans les conditions ordinaires, peuvent renforcer par résonnance d'autres vibrations voisines, pourvu que celles-ci vibrent en périodes convenables. Si on admet que les nerfs olfactifs sont le siège de vibrations dont les périodes varient

(1) Durand, *C. R.*, t. **166**, p. 129.
(2) Durand, *C. R.*, t. **166**, p. 533.
(3) Teudt, *Biol. cent. Bin.*, 1913, t. **33**.

pour chaque nerf; lorsqu'une molécule odorante parvient dans le voisinage de la muqueuse nasale, les vibrations intramoléculaires ne suscitent de résonnance que sur ceux des nerfs olfactifs qui vibrent avec une période correspondante, et ce renforcement se perçoit alors comme une odeur différente.

Comme l'excitation des nerfs olfactifs a lieu par l'intermédiaire de l'éther, il ne serait pas nécessaire d'après Teudt que ces nerfs entrent en contact direct avec les particules odorantes existant dans les cavités nasales.

Les électrons qui vibrent dans la molécule sont les électrons de valence de la sphère extérieure des atomes. Subissant une attraction de la part du noyau positif et une répulsion de la part des anneaux d'électrons négatifs, une vibration en résulte. Toutefois, c'est de la molécule seule que nait l'odeur et non de l'atome car si l'atome avait une odeur propre on retrouverait constamment la même odeur dans l'atome à l'état libre ou en combinaison avec des atomes inodores.

Teudt (1) exprime qu'un élément chimique peut d'autant mieux provoquer l'existence d'une odeur dans les composés qui le contiennent que ses électrons sont plus fermement liés au noyau atomique. En raison de la facilité avec laquelle ils détachent des électrons, les atomes métalliques ne sont pas susceptibles de produire des odeurs.

Comme dans le sens horizontal du système périodique, le caractère métallique des éléments diminue de gauche à droite; la stabilité de l'union entre le noyau et les électrons et par suite le pouvoir d'engendrer une substance odorante croit dans le même sens.

3° *Interprétation chimique des phénomènes odorants.* — Vis-à-vis de la théorie de Teudt, les critiques abondent, on peut lui reprocher avec raison de faire table rase des travaux de nombreux physiologistes qui ont montré que l'odeur était liée à certaines propriétés de solubilité et de réactivité chimique des corps.

Et puis, dit par exemple Heller, la matière odorante doit, si la théorie de Teudt est vraie, influencer notre odorat aussi bien pendant l'expiration que pendant l'inspiration, et comme il n'en est pas ainsi il y a indubitablement une modification chimique de la substance odorante au cours de l'action de sentir.

Et ces considérations d'ordre chimique vont maintenant nous permettre de concevoir le mécanisme de l'olfaction par des réac-

(1) Teudt, *Chem. Zeit.*, 1919, t. 3, p. 138.

tions entre les corps odorants et certains éléments de la muqueuse nasale.

Dans la molécule des corps doués d'odeur, Marchand (1) et Durrans (2) estiment qu'il est toujours possible de mettre en évidence les points qui sont les plus aptes à entrer en réaction, ce sont ceux où existent les *valences partielles* ou *affinités résiduelles*.

Des éléments comme l'oxygène, l'azote, le soufre, le phosphore, les halogènes, susceptibles de présenter des valences partielles, engendrent des groupements odorants.

Le carbone, l'hydrogène dont les valences sont constantes, sont peu odorants.

Si, par exemple, dans une combinaison on remplace par de l'hydrogène les atomes qui peuvent avoir des valences partielles, l'odeur s'éteint :

$$\begin{array}{c} As=(CH^3)^2 \\ | \\ As=(CH^3)^2 \end{array} \longrightarrow CH^4$$

Cacodyle. Méthane.

$$CHI^3 \longrightarrow CH^4$$

Iodoforme. Méthane.

L'atome d'oxygène qui, normalement est divalent, fonctionne parfois comme un élément tétravalent, il possède alors deux valences partielles.

Considérons quelques composés organiques oxygénés.

Soit un alcool, l'alcool phényléthylique, par exemple, on peut écrire :

$$C^6H^5-CH^2-CH^2-\overset{\vdots}{O}H$$

Alcool phényléthylique.

c'est un corps odorant; si les valences partielles se trouvent saturées, l'odeur disparaît. Cette saturation peut se réaliser à l'intérieur même de la molécule entre deux atomes d'oxygène qui échangent leurs affinités résiduelles. Le glycol ordinaire n'a pas d'odeur, il peut s'écrire :

$$\begin{array}{c} CH^2-OH \\ | \\ CH^2-OH \end{array}$$

Glycol.

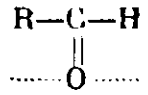
L'auteur trouve là, le motif par lequel les alcools se combinent

(1) Marchand, *D. parf. Zeit.*, 1915, t. 1, p. 223, 243, 287.

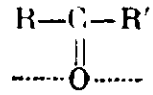
(2) Durrans, *Perf. and Ess. oil rec.*, t. 10, p. 104; t. 11, p. 79; t. 13, p. 34.

au chlorure de calcium, tandis que les glycols ne donnent pas de combinaison. Cette conception n'est pas à retenir, car nous savons que tous les alcools ne se combinent pas au chlorure de calcium, et que cette combinaison est utilisée précisément pour séparer certains d'entre eux.

Les aldéhydes :

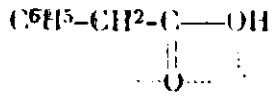


Les cétones :



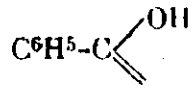
contiennent des affinités résiduelles ; ce sont des corps odorants.

Les acides peuvent être odorants ou inodores; dans le premier cas, on les représente par :



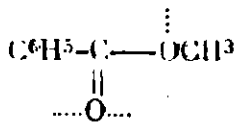
Acide phénylacétique.

Voici maintenant un acide inodore :



Acide benzoique.

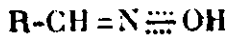
Si l'on éthérifie l'acide, la saturation interne est rompue et l'éther est odorant :



Benzoate de méthyle.

La théorie des valences partielles permet de représenter aussi l'absence d'odeur des acides bibasiques, la faible odeur de leurs éthers, de même que l'existence de propriétés odorantes dans les hydrates d'aldéhydes, les acétals, etc. (1).

Les valences partielles peuvent être saturées à l'intérieur de la molécule entre atomes différents, ainsi une aldéhyde odorante donnant une oxime inodore, on écrit :



(1) DURRANS, *Loc. cit.*

Durrans (1) fait remarquer que les affinités résiduelles non satisfaites favorisent, de la part des composés odorants, des réactions d'addition avec les substances lipoïdes de la muqueuse nasale, et la variation d'énergie qui en résulte produirait une sensation perceptible au centre nerveux.

Les osmocepteurs. — Une théorie analogue est développée par Ruzicka (2). Cet auteur estime qu'un corps manifeste son odeur en raison d'une réaction chimique avec certaines substances de notre organe olfactif, substances dont la nature est inconnue mais qu'il appelle des *osmocepteurs*, d'accord avec Ehrlich.

Les molécules de composés odorants se combinent d'abord avec les osmocepteurs avec lesquels elles sont le plus susceptibles de réaction, ce sont les *osmocepteurs primaires*; par suite de cette combinaison, une odeur définie se développe.

Si ces osmocepteurs existent en quantité suffisante ou bien si l'organisme les produit assez rapidement, l'odeur reste la même, mais s'il arrive que tous les osmocepteurs primaires soient consommés, la matière odorante entre en réaction avec d'autres osmocepteurs que l'on appelle naturellement secondaires et par ce fait, une autre odeur prend naissance.

De même, quand la matière odorante intervient sous forme concentrée, les osmocepteurs primaires sont rapidement saturés, ou encore les deux sortes d'osmocepteurs peuvent réagir en même temps et alors la première odeur est couverte par la deuxième complètement ou en partie; ainsi s'explique la différence d'odeur de la plupart des composés pris à l'état concentré ou en solution diluée (Ionone, Indol). Si la substance odorante n'est capable de réagir qu'avec les osmocepteurs primaires, quand ceux-ci sont saturés, la sensation d'odeur disparait. Ruzicka explique ainsi l'émoussement de l'odorat, la fatigue vis-à-vis d'une odeur.

Comme on peut penser qu'à des substances diverses correspondent des osmocepteurs différents, on explique encore ainsi comment, le sens de l'odorat étant aboli pour la vaniline par exemple, continue d'exister pour une autre odeur telle que la coumarine.

Weiss (3), Heller (4), Semmler (5) et d'autres auteurs sont partisans de l'interprétation chimique de l'odeur.

(1) Durrans, *Perf. Ess. oil. rec.*, 1919, t. **10**, p. 104 et 1920, t. **13**, p. 391.
(2) Ruzicka, *Chem. Zeit.*, 1920, t. **44**, p. 93, 129.
(3) Weiss, *Deut. parf. Zeit.*, 1915, t. **1**, p. 77.
(4) Heller, *Parf. and Ess. Oil. rec.*, t. **31**, pp. 1, 20, 38.
(5) Semmler, *Oetherischen Ole*, t. **1**, p. 247.

4° *Imprécision des observations concernant les propriétés odorantes des corps.* — Avant d'étudier quelques-unes des méthodes que l'on a appliquées à la mesure des odeurs, nous exposerons les raisons qui rendent si complexes les recherches sur les phénomènes odorants.

Nous savons déjà que, pour un même observateur, les dispositions personnelles varient, aggravées par les conditions atmosphériques. Les divergences d'expériences sont bien plus grandes encore, quand il s'agit de comparer les résultats d'observateurs différents.

Jacques Passy (1) trouva, par exemple, pour l'héliotropine, des écarts de sensibilité entre deux observateurs qui étaient dans le même instant comme 1 à 5; cet auteur observa aussi qu'une même personne qui le 14 mars percevait une quantité de ce parfum proportionnelle à 0,1, n'en percevait plus le 15 mars que 5, soit 50 fois plus, sa sensibilité ayant varié de 1 à 50 en 24 heures.

Une autre difficulté provient du fait que les observations ne sont pas poursuivies sur des composés chimiques de pureté identique. L'alcool phénylélhylique signalé depuis 1880 et qui a été caractérisé dans l'essence de rose possède certaines qualités d'odeur de cette essence; or, dans son traité sur les matières odorantes, G. Cohn (2) a pu le décrire avec l'alcool cinnamique comme étant sans valeur odorante. De petites quantités d'impuretés modifient, en effet, profondément l'odeur de ces alcools et les déprécient. Dans ces conditions, si l'on s'adresse à la bibliographie pour se renseigner sur de semblables sujets, ou bien on ne trouve rien, parce que les auteurs omettent souvent de signaler l'odeur d'un corps nouveau qu'ils décrivent, ou bien on est mis en présence d'appréciations les plus contradictoires.

Enfin, quand il s'agit d'odeurs, l'imprécision des termes s'ajoute à celle des observations.

Pour évoquer un genre d'odeur il faut se reporter à une fleur, un fruit, une graine, etc..., un composé possède une odeur de violette, de rose, de verveine, de pêche, de pommes, d'anis, etc. Si l'on veut ensuite préciser la nuance de l'une de ces odeurs, c'est aux qualificatifs courants qu'il faut avoir recours.

Il n'existe pas comme dans la série des matières colorantes des mots bien nets comme blanc, bleu, jaune, etc.., qui n'ont pas de signification en dehors des couleurs.

(1) Passy, *C. R.*, t. **114**, p. 786.
(2) G. Cohn, *Die Riechstoffe*, p. 77.

Des auteurs comme Henning (1), Zwaardemaker (2), ont tenté d'établir des classifications, mais ils ont, la plupart du temps, travaillé sur des essences et non sur des espèces chimiques pures.

Henning, par exemple, classe les odeurs dans les six grands groupes suivants :

Racines (semences, écorces) ;
Fleurs (coumarine, jasmin, ylang) ;
Fruits (orange, bergamote) ;
Résines ou baumes (cèdre, eucalyptus) ;
Fermentation (sulfure de carbone, hydrogène sulfuré) ;
Pyrogénée (pyridine, goudron).

Zwaardemaker tente de ramener les types d'odeur à neuf groupes caractérisés par des composés chimiques définis : acétate d'amyle, nitrobenzène, terpinéol, muscone, sulfure d'éthyle, gaïacol, acide valérianique, pyridine, scatol.

Le souvenir de toutes ces imperfections rendra moins étranges les divergences dans les mesures de puissance et d'intensité que nous allons rencontrer plus loin.

Disons, de suite, que pour l'étude de l'odeur des corps connus, la meilleure et la plus simple méthode consiste à comparer le composé à étudier avec un échantillon authentique, et par un processus similaire à celui qui est employé dans les méthodes colorimétriques en chimie analytique, on arrive assez facilement à faire avec une approximation suffisante, des dosages simples d'odeur.

Pour l'étude générale des propriétés odorantes des corps, on a recours à la méthode des minimums perceptibles.

Cette méthode qui ne tient compte ni de la nature, ni de la nuance de l'odeur s'impose, en effet, car d'après des avis, du reste partagés, d'une part, les odeurs ne sont pas toujours perçues en proportion de la quantité de la matière odorante qui les émet et, d'autre part, nous avons déjà vu que très fréquemment les odeurs des substances à l'état dilué et à l'état concentré sont nettement différentes.

5° *De quelques méthodes appliquées à la mesure des minimums perceptibles.* — Jacques Passy (3) appelle minimum perceptible la plus petite quantité perceptible de matière odorante contenue dans un litre d'air.

(1) Henning, *Zeit. f. Psychol.*, 1915, t. **73**, p. 161 ; 1916, t. **74**, p. 305.
(2) Zwaardemader, *Physiol. de l'odeur*, Leipzig, 1895.
(3) Jacques Passy, *C. R.*, 1892, t. **114**, p. 306.

L'auteur prépare des solutions à 1/100, 1/1.000, 1/1.000.000 de la substance à essayer.

Il introduit une goutte de la dernière solution préparée, dans un flacon de 1 litre, au fond duquel un disque légèrement chauffé est disposé, il laisse la diffusion du parfum s'effectuer pendant quelque temps et, débouchant le flacon il sent à l'ouverture s'il ne perçoit aucune odeur, si, en effet, l'expérience est négative, Passy la recommence avec la solution suivante de concentration plus élevée.

Ses premiers essais faits sur des essences, Jacques Passy poursuivit ses recherches avec des produits définis.

Il trouva, par exemple, que les minimums perceptibles sont eu millionièmes de gramme par litre d'air :

Pour le camphre, de 5;

Pour le citral, de 0,5 à 0,1;

Pour la vanilline, de 0,005 à 0,0005;

Pour le musc artificiel de 0,000001 à 0,0000005.

Ce tableau permet de distinguer clairement la *puissance odorante*, d'une part, de l'*intensité*, d'autre part.

La puissance odorante est l'inverse du minimum perceptible. Le minimun étant 5/1000 pour la vanilline et 5/10 pour le citral on dit que la vanilline est 100 fois plus puissante que le citral.

L'intensité est définie par le fait que l'odeur la plus intense masque l'autre. Les deux propriétés ne se suivent pas et une odeur intense est souvent peu puissante.

A la même époque Charles Henry (1), qui poursuivait les mêmes recherches que Passy, établit un olfactomètre dans le but de déterminer le poids de substance odorante passant dans un centimètre cube d'air, poids correspondant au minimum perceptible.

L'appareil était essentiellement constitué par un tube en papier bouché à l'extrémité et l'air parfumé passait de l'extérieur de ce tube à l'intérieur; un tube en verre, gradué en millimètres, s'ajustait à la narine de l'observateur et permettait de saisir l'impression odorante.

Après des calculs précis, Henry arrivait à des chiffres beaucoup plus élevés que ceux de Passy.

Pour des substances telles que l'essence de menthe ou l'éther ordinaire, les chiffres trouvés par ces auteurs présentaient des différences considérables.

(1) Charles Henry, *C. R.*, t. **112**, p 344.

Il était donc intéressant de créer une méthoque qui permit d'obtenir des résultats indépendants de l'observateur.

C'est ce qu'a réalisé E. Mesnard (1) en proposant uu appareil pour la mesure de l'intensité des parfums, basé sur la propriété que possèdent certaines essences (térébenthine, citron, p. ex.), d'empêcher la phosphorence du phosphore de se produire.

L'odorat sert dans cette méthode uniquement d'indicateur et l'essence de térébenthine de terme de comparaison.

Emil Fischer et Franz Penzolt (2) ont mesuré les minimums d'intensité des parfums en saturant la salle d'un laboratoire dans laquelle ils faisaient ensuite entrer des observateurs. Les expériences successives comportaient des variations de la quantité de composés odorants.

Nous devons remarquer ici qu'une méthode analogue pratiquée par MM. Dufraisse et Bongrand (3) au laboratoire de M. Moureu pendant la guerre pour la détermination du pouvoir lacrymogène des substances agressives, permettait de déterminer le « seuil de l'excitation ». Elle devint par la suite la méthode interalliée.

Berthelot (4) mesurait les minimums perceptibles à l'aide d'un flacon de 4 litres. Il évaporait dans son atmosphère une quantité connue de produit odorant, puis en diluant 40 cc. de cet air parfumé dans un flacon nouveau de 4 litres, il arrivait finalement à atteindre la limite minima cherchée.

Divers auteurs ont construit des olfactomètres, des olfactoscopes, etc... appareils adaptés à la mesure des odeurs et dont la description dépasserait les limites de notre sujet.

II. — Propriétés physiques et odeur.

Parmi les propriétés physiques des corps odorants, la *densité*, *l'indice de réfraction* ne laissent pas apparaître de relation directe avec l'odeur.

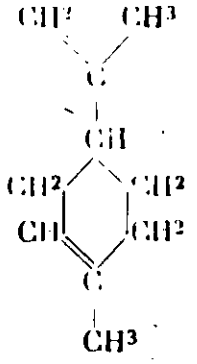
On peut se demander avec Semmler (5), si les odeurs des composés doués du *pouvoir rotatoire* sont différentes de celles des mêmes corps inactifs. Il est possible qu'il en soit ainsi et

(1) E. Mesnard, *C. R.*, t. **116**, p. 1461.
(2) Emile Fischer et Franz Penzolt, *Ann.*, t. **239**, p. 131.
(3) Ch. Dufraine et J. Ch. Bongrand, *C. R.*, 1920, t. **171**, p. 817.
(4) Berthelot, *Ann. de Ch. et Ph.* (7), t. **22**, p. 460.
(5) Semmler, *Ath. Ole*, t. **1**, p. 247.

Tiemann, très affirmatif sur ce point pensait que l'odeur des composés actifs était plus nette et plus intense que celle des composés racémiques.

Quoi qu'il en soit, la différence n'est en tout cas, pas fondamentale.

C'est une opinion assez répandue que le *d*-limonène, par exemple, possède une odeur de citron plus fine que celle du dipentène.



Limonène.

Le *point d'ébullition* d'un corps odorant est généralement inférieur à 300° à la pression ordinaire, par exemple :

L'alcool phényléthylique bout à 219°;

Le salicylate de méthyle à 224°;

L'ionone vers 240°;

La benzophénone à 307°, son odeur est déjà très peu intense ;

Le benzoate de benzyle qui bout à 323° a une odeur nulle.

Ceci n'a rien d'absolu et la nature des fonctions chimiques joue un rôle important.

Il semble tout naturel, qu'un corps odorant soit *volatil*. Cependant, les contradictions sont nombreuses sur ce point et bien des opinions se manifestent, exprimant que l'odeur n'a rien à voir avec la volatilité d'un corps. Il nous semble qu'il n'y a là qu'un malentendu, car d'après ce que nous avons vu, il faut bien cependant qu'une source odorante émette des particules de sa propre substance pour que l'on perçoive son odeur; aussi l'opinion opposée à celle ci-dessus existe-t-elle, par laquelle volatilité et odeur sont intimement liées (1).

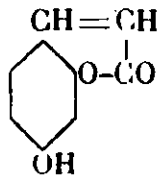
On sait, du reste, que l'odeur d'un parfum est atténuée par solution dans un solvant lourd, tandis qu'elle est exaltée, si on mélange ce même corps avec un solvant volatil.

(1) Gertrude Woker, *Journ. Phys. ch.*, 1906, t. 10, p. 455.

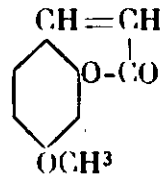
Erdmann (1) pense que l'odeur est liée à la solubilité spécifique du corps odorant dans l'air et que c'est grâce à cette solubilité que le corps odorant parvient jusque dans les fosses nasales.

La variation de température agit sur l'intensité des odeurs. On imagine facilement des corps comme l'acétone, l'éther, perdant toute odeur à une température suffisamment basse.

Par contre l'umbelliférone ou son éther méthylique :



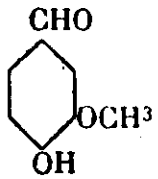
Umbelliférone.



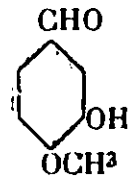
Méthylumbelliférone.

dont les odeurs sont très faibles à la température ordinaire développent le parfum de coumarine quand on les chauffe.

De même l'isovanilline qui a un parfum mixte de vanilline et d'anis à la température ordinaire devient nettement vanilline à chaud :



Vanilline



Isovanilline.

Ces faits militent en faveur de la *volatilité* et de son influence sur l'odeur.

Mais il ne suffit pas qu'un composé odorant soit volatil. Il faut encore qu'il possède, en même temps, des caractères de *solubilité* particuliers dans l'eau et dans les matières grasses. Bachmann (2) démontre que les muqueuses nasales étant humides et contenant des gouttelettes lipoïdes, un composé qui ne serait pas à la fois :

Volatil.
Soluble dans l'eau.
Soluble dans les matières grasses.

n'aurait pas d'odeur.

Les alcools saturés à faible poids moléculaire sont peu odorants, car ils sont peu solubles dans les graisses; les alcools à poids moléculaire plus élevé redeviennent inodores car ils sont insolubles dans l'eau.

(1) Erdmann, *Journ. f. Prakt. ch.*, 1900, p. 225.
(2) Bachmann, *Journ. Phys. Path. g.*, 1917, t. 17, p. 1.

Le poids moléculaire favorable à l'odeur pour une substance, dépend essentiellement de sa fonction chimique, toutefois pour une fonction donnée l'odeur se localise assez nettement entre certaine limites.

Dans la série acyclique, les aldéhydes grasses, jusqu'en C^7, offrent peu d'intérêt et la grande oxydabilité de ces corps, rend rapidement l'odeur extrêmement désagréable, par suite de la formation des acides gras en C^4 et C^5 notamment. Au-dessus des termes en C^{12}, l'odeur disparaît, mais les aldéhydes caprylique, nonylique, caprique, undécylique, laurique, le citronellol, le citral... dont les poids moléculaires sont intermédiaires, ont des propriétés odorantes, de même, les aldéhydes aromatiques parmi lesquelles les plus basses sont C^7 et qui comptent de si nombreux corps employés en parfumerie.

Pour d'autres fonctions que la fonction aldéhyde on trouverait des limites analogues mais variables suivant la nature des corps.

Pour J. Passy (1), la disparition de l'odeur avec l'élévation du poids moléculaire est fonction de l'imperfection de notre organe olfactif. D'autres appareils mieux disposés que le nôtre peuvent parfaitement avoir une perception plus étendue.

III. — Relations entre la constitution chimique des corpa et leur odeur.

Afin de coordonner les modifications de la structure chimique avec les changements qu'elles entraînent dans l'odeur des corps nous exposerons dans cette seconde partie de notre étude :

Les qualités odorantes particulières à quelques-unes des principales fonctions.

Après avoir acquis la notion de ce que, l'on entend par groupements osmophores, nous verrons que, dans une molécule, les osmophores peuvent se remplacer les uns les autres avec persistance de la même odeur.

Puis nous connaîtrons que l'on ne doit pas attribuer l'odeur à l'osmophore seul; le reste de la molécule ayant une telle importance que l'analogie de constitution chimique et l'homologie entraînent l'analogie d'odeur.

Nous verrons ensuite quelle est l'influence exercée par

(1) Jacques Passy, *C. R.*, t. 116, p. 1007.

l'existence de liaisons non saturées dans la molécule et les modifications, provenant de la présence d'azote, d'halogènes ou de groupements divers.

Nous terminerons en attirant l'attention sur l'importance des chaînes fermées et celle des positions relatives des osmophores dans le cas de substitutions multiples en série cyclique.

1° *Propriétés odorantes générales des diverses fonctions.* — Nous avons vu plus haut qu'il n'existait pas de nomenclature chimique spéciale pour les matières odorantes, pas de classification particulière. L'ordre adopté pour l'étude des corps qui nous intéressent est celui de la chimie organique en général, c'est-à-dire que l'on étudie les matières odorantes en prenant successivement les carbures, les alcools, les aldéhydes, les cétones, les acides, etc...

Les corps appartenant à chacune de ces classes de composés possèdent des valeurs odorantes diverses et inégalement importantes.

Les carbures, surtout les carbures saturés, n'ont pas de caractères d'odeur bien remarquables.

Les alcools possèdent une importance de premier ordre, alcools gras saturés, alcools terpéniques, tels que le géraniol, le citronellol, le rhodinol, hydrocycliques comme le menthol, le terpinéol, alcools aromatiques comme l'alcool phényléthylique, etc.

Les aldéhydes constituent la classe de composés qui est peut-être la plus abondante en substances odorantes et les dérivés sont nombreux qui, appartenant aux mêmes groupes que ceux que nous avons cités pour les alcools, ont des odeurs intenses : aldéhydes grasses (nonylique, décylique...); terpéniques (citral, citronellal...), aldéhydes aromatiques (benzylique, anisique, phénylacétique, cinnamique, vanilline, héliotropine, etc...).

Les *cétones* odorantes sont moins nombreuses, mais celles qui sont douées d'odeur tiennent une large place parmi les corps étudiés ici et leurs applications sont importantes. Telles sont les cétones aromatiques et aussi le camphre, l'ionone.

Les *éthers sels* sont, en général, doués d'odeur ; la nature du reste en produit de nombreux (acétates de linalyle, de benzyle, de bornyle).

Les éthers oxydes et *les acides* sont généralement peu odorants.

Les éthers de phénols fournissent d'assez nombreux corps doués d'odeurs, tels sont : l'anéthol, l'eugénol, le safrol, etc...

Parmi les composés contenant de l'azote, certains comme les dérivés nitrés comptent parmi eux d'assez nombreux corps odo-

rants (muscs), d'autres à fonctions diverses ont des odeurs très particulières (indols, anthranilate de méthyle).

2° *Groupements osmophores.* — En dehors de l'étude des composés odorants, par fonctions chimiques, on a essayé de discerner, dans la molécule des substances douées d'odeur, certains groupements spéciaux qui établiraient avec la constitution chimique des rapports analogues à ceux qu'Otto Witt, dès 1876, avaient distingués pour les matières colorantes.

D'après cet auteur, si les carbures aromatiques sont incolores, ils deviennent chromogènes c'est-à-dire capables d'engendrer des colorants, quand on introduit dans leur molécule certains groupements NO^2, -N=N-, -O-O-, -NH-NH-, appelés *chromophores.* Msis ils sont vraiment colorants et n'acquièrent l'affinité désirée pour les fibres que par l'introduction des groupes OH, NH^2, *auxochromes.*

Par analogie avec la théorie de Witt, Klimont en 1899 donna le nom *d'aromatophores* à des groupements tels que -OH, =O, -CHO, -CO, $-CH^3$, $-OCH^3$, $-NO^2$, -C≡N, N^3-.

En 1900, Rupe et Majewski (1) appelèrent les mêmes groupements des *osmophores.*

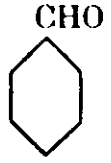
D'autres auteurs les dénomment *odorophores* : Marchand (2), Dubsky (3).

George Cohn appelle *cacosmophores* les groupements qui ont mauvaise odeur, comme -HS, -S-, -N≡C, et *euosmophores* les groupements qui provoquent des odeurs agréables.

Plus loin, nous élargirons la signification du terme *osmosphore* mais pour le moment nous pouvons admettre que ces groupements représentent assez exactement les fonctions chimiques.

Dans les osmophores, existent les valences partielles ou affinités résiduelles de Marchand et Durrans, ce sont les osmophores qui réagissent avec les osmocepteurs de Ruzicka, Ehrlich.

3° *Remplacement des osmophores les uns par les autres.* — Les groupes osmophores peuvent être substitués les uns aux autres sans que la nature de l'odeur du composé soit bouleversée ; si dans l'aldéhyde benzoïque :



Aldéhyde benzoïque.

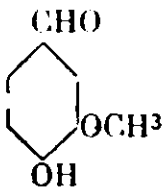
(1) Rupe et Majewski, *D. ch. G.*, t. 33, p. 3401.
(2) Marchand, *D. parf. Zeit.*, t. 1, p. 232.
(3) Dubsky, *D. parf. Zeit.*, 1916, t. 2, p. 297, 348.

on remplace le groupe osmophore CHO par NO^2 ou par CN, l'odeur d'amande persiste, mais il ne faut pas pousser l'analogie trop loin et dire que l'acétophénone, l'alcool benzylique sentent aussi l'amande; l'alcool benzylique en particulier, quoiqu'en disent certains auteurs, ne dégage l'odeur d'aldéhyde qu'après oxydation et l'alcool pur possède une odeur très faible.

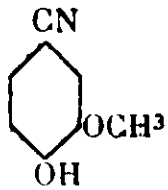
Nitrile benzoïque.

Nitrobenzène.

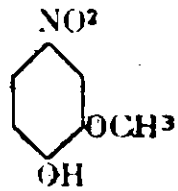
La vanilline, le paracyanogaïacol, le paranitrogaïacol possèdent une odeur de vanille :



Vanilline.



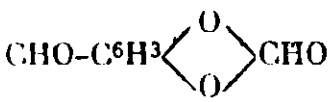
p-Cyangaïacol.



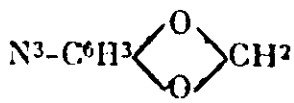
p-Nitrogaïacol.

le premier seul, toutefois, de façon intense.

L'odeur d'héliotropine se trouve dans des composés tels que le pipéronal et le dérivé azidé de Rupe et Majewski (1).

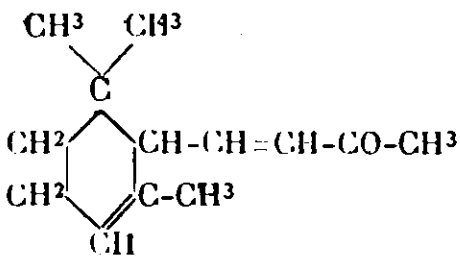


Pipéronal.



Azidométhylènepyrocatéchine.

Dans l'ionone :



α-Ionone.

le groupement :

$$-CH=CH-CO-CH^3$$

(1) Rupe et Majewski, *D. ch. G.*, t. 33, p. 3401.

peut être substitué par :

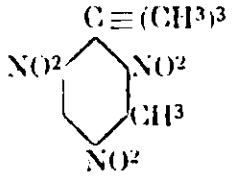
$$-CH=C(CH^3)-CO-CH^3$$

$$-CH=CH-CHO \qquad -CH=CH-COOCH^3 \qquad -CH=CH-C(CH^3)_2-OH$$

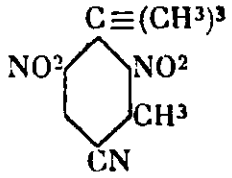
et l'odeur de violette persiste à la nuance et à la puissance près.

La série des muscs artificiels illustre de façon particulièrement brillante une souplesse moléculaire qui permet le remplacement très varié de groupements osmophores les uns par les autres.

Ainsi, dans le trinitropseudobutyltolnène ou premier musc Baur :

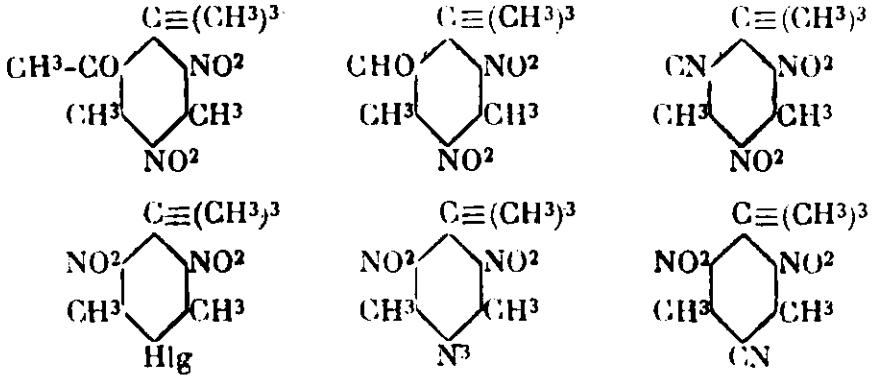


un des trois osmophores NO^2 étant remplacé par CN, on obtient un des muscs cyanés :



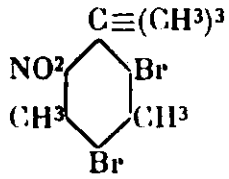
qui a bien conservé l'odeur de musc.

Dans le deuxième musc Baur ou trinitropseudobutylmétaxylène, remplaçons de même un osmophore NO^2, nous conserverons l'odeur de musc si CH^3-CO-, -CHO, -CN, N^3, ou un halogène prennent la place de ce groupement. La modification peut porter aur les groupements nitrés situés en ortho ou en para. Ainsi les muscs artificiels suivants :



sont odorants.

La nature de l'osmophore substitué, n'est pas indifférente pour la conservation de l'odeur. Si au lieu des osmophores ci-dessus, on met à la place d'un NO^2 l'un des groupements suivants : NH^2, $-CO-C^6H^5$, $CH=NOH$, $CH=CH-NO^2$, $-CO^2-C^2H^5$, l'odeur de musc disparait, de même si l'on remplace $2NO^2$ et non un seul par un halogène, ainsi le composé :



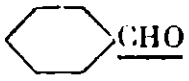
est inodore.

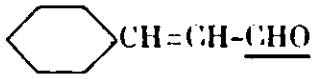
Noelting (1), au cours d'un article très autorisé et récent sur « le musc artificiel » fait remarquer combien il est étonnant que l'osmophore $-CO^2C^2H^5$, qui a un effet si puissant quand on l'introduit dans le noyau benzénique, soit sans action dans le dinitropseudobutylmétaxylène.

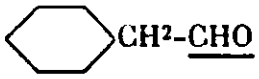
4° *L'odeur dépend aussi du reste de la molécule.* — Si, au lieu de faire varier le groupement osmophore, c'est le reste de la molécule qui change, la nature de l'odeur est complètement modifiée. Considérons les aldéhydes suivantes :

Acroléine..... $CH^2=CH-\underline{CHO}$

Citral..... $CH-C(CH^3)=CH-CH^2-CH^2-C(CH^3)=CH-\underline{CHO}$

Benzaldéhyde..... 

Aldéhyde cinnamique..... 

Phénylacétaldéhyde..... 

Malgré la présence constante dans chacune d'elles du groupement osmophore *-CHO*, leurs odeurs sont très diverses. A côté de ce groupement, le reste de la molécule intervient donc dans la nature de l'odeur, et son influence est tellement grande que nous venons de voir que le fait d'effectuer une substitution l'emportait souvent sur la nature même du groupement substitué.

On peut alors penser à élargir la signification du mot osmophore, et sans admettre *à priori*, comme beaucoup d'auteurs, que

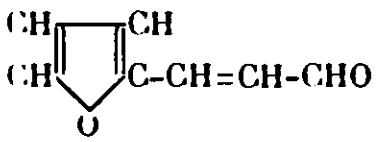
(1) Noelting, *Chimie et Industrie*, t. 6, p. 719.

le groupe osmophore détermine la nuance et le reste de la molécule, la sorte, la classe d'odeur ; il semble plus logique de dire avec Prins (1) : dans la molécule odorante, il y a deux groupements osmophores ; le plus puissant des deux crée le type d'odeur, l'autre la variété, et le type d'odeur peut être produit, aussi bien par l'osmophore que par le groupe considéré jusqu'ici comme non osmophore.

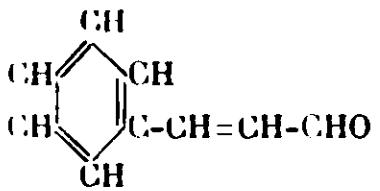
5° *L'analogie de constitution chimique entraîne l'analogie d'odeur.* — Puisque le reste de la molécule possède une influence si nette, tout naturellement, nous observerons que l'analogie de constitution chimique entraîne l'analogie d'odeur :

le furfurol rappelle l'aldéhyde benzoïque.

L'odeur de la furfuracroléine évoque la cannelle :



comme l'aldéhyde cinnamique :

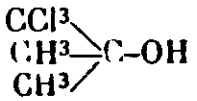


le nitrothiophène possède une odeur analogue à celle du nitrobenzène.

Il faut bien avouer que les faits reconquièrent vite leur indépendance ; et surtout la réciproque n'est pas vraie, comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant.

6° *Des composés chimiques différents peuvent posséder des odeurs analogues.* — Des corps possédant des odeurs analogues présentent souvent des constitutions tout à fait différentes.

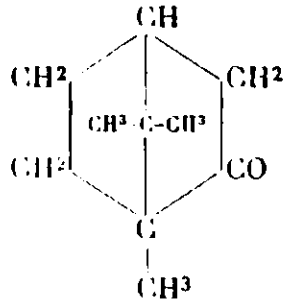
L'alcool trichlorobutylique tertiaire :



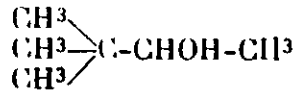
(1) Prins, *Perf. and Ess. oil Rec.*, 1917, p. 222.

qu'on appelle aussi l'acétone-chloroforme, possède une odeur voisine de celle de l'acétate de bornyle.

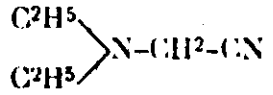
Le camphre :



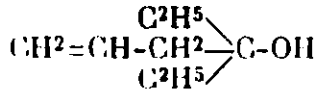
l'alcool pinacolique :



les diéthylamino acéto et propionitriles :



les dérivés polyhalogénés de l'éthane, de nombreux alcools tertiaires du type diéthylallylcarbinol :



et une infinité de composés les plus divers, ont des odeurs camphrées.

Les odeurs d'anis, de citron, de cannelle, de menthe, etc..,, se retrouvent de même chez des composés organiques très différents (1).

Le musc naturel dans lequel les chimistes de la maison Schimmel (2) ont attribué l'odeur à une cétone, la muscone $C^{15}H^{28}O$ ou $C^{16}H^{30}O$, est tout à fait différent des composés nitrés dont l'odeur le rappellent tellement qu'ils n'ont jamais reçu d'autre dénomination que celle de muscs.

7° *L'homologie chimique entraîne l'homologie d'odeur.* — Une forme bien naturelle de l'analogie de constitution est l'homologie chimique. Les odeurs des homologues d'une même série rappellent celles des termes voisins.

L'alcool butylique normal participe à ce point de vue de l'alcool propylique et de l'alcool amylique.

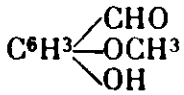
(1) G. Cohn, *Die Riechstoffe*, p. 185, 186.
(2) Schimmel, *Cent. Bl.*, 1906, t. 2, p. 1493.

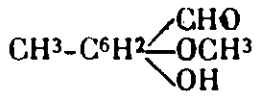
Klimont appelle « homologie des odeurs » cette persistance de la même propriété odorante chez les homologues, on la trouve très nettement dans les séries des alcools gras saturés, des aldéhydes de la même série.

Dans la série aromatique, l'introduction d'un méthyle dans le noyau ne modifie pas l'odeur fondamentale, c'est ainsi que les aldéhydes toluiques se différencient peu de l'aldéhyde benzoïque :

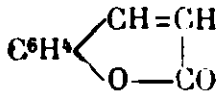
C^6H^5-CHO CH^3-C^6H^4-CHO

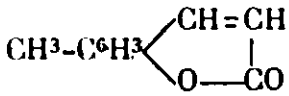
un groupe méthyle dans le noyau benzénique de la vanilline ne modifie pas l'odeur caractéristique :





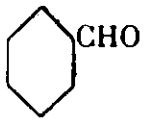
La méthylcoumarine a conservé l'odeur de la coumarine :



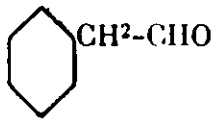


Mais comme dans le cas des autres lois que nous avons déjà tenté d'esquisser, la généralité de cette règle est vite épuisée, car si au lieu de se limiter à l'aldéhyde paratoluique, on compare l'aldéhyde benzoïque à l'aldéhyde paraisopropylbenzoïque (ou cuminique), on constate alors que la différence d'odeur est profonde. La propriété observée est donc limitée, la plupart du temps, aux homologues immédiats.

Si l'homologie, au lieu de se manifester par l'introduction d'un CH^3 dans le noyau, provient de l'allongement de la chaîne latérale l'homologie d'odeur correspondante subit des éclipses. Ainsi, il n'y a aucun rapport entre l'odeur de l'aldéhyde benzoïque et celle de l'aldéhyde phénylacétique :

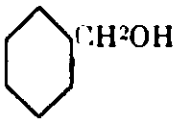


Benzaldéhyde.

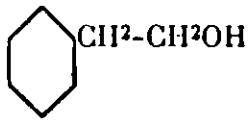


Phénylacétaldéhyde.

Il en est de même pour les alcools benzylique et phényléthylique :

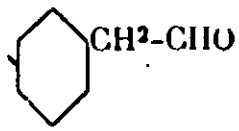


Alcool benzylique.

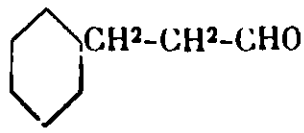


Alcool phényléthylique.

Nous savons bien, il est vrai, que les dérivés benzyliques, premiers termes de séries, comportent des propriétés particulières et l'homologie de l'odeur réapparait entre l'aldéhyde phénylacétique et l'aldéhyde phénylpropylique :



Phénylacétaldéhyde.



Phénylpropionaldéhyde.

comme entre les alcools correspondants à ces aldéhydes ; au surplus, toute odeur disparait quand la chaine s'allonge.

L'homologie d'odeur se retrouve sous une autre forme entre l'anéthol ou propénylanisol :

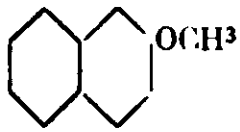
$$CH^3-CH=CH-C^6H^4-OCH^3$$

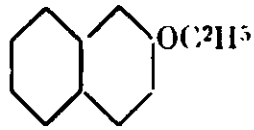
et le buténylanisol :

$$CH^3-CH^2-CH=CH-C^6H^4-OCH^3$$

Sous une autre forme encore, entre les éthers oxydes et les éthers sels qui ne diffèrent entre eux que par des radicaux alcooliques homologues.

On trouve des odeurs semblables dans le naphtol β-méthylé et dans le même phénol éthylé :



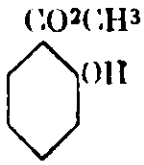


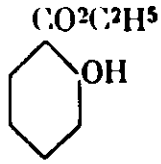
dans l'anéthol et l'homoanéthol :

$$CH^3-CH=CH-C^6H^4-OCH^3$$

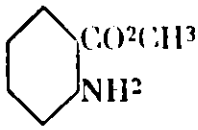
$$CH^3-CH=CH-C^6H^4-OC^2H^5$$

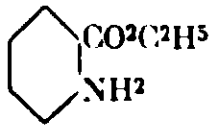
dans les salicylates de méthyle et d'éthyle :





Si les alcools qui éthériflent les acides ont un poids moléculaire élevé l'odeur disparait, l'anthranilate de méthyle a une odeur forte :





l'éther éthylique est moins puissant et les éthers butyliques et amyliques ont une odeur presque nulle.

8° *Influence des liaisons non saturées.* — La présence de liaisons non saturées dans une molécule a une grosse influence sur l'odeur et la place occupée par ces liaisons est très importante.

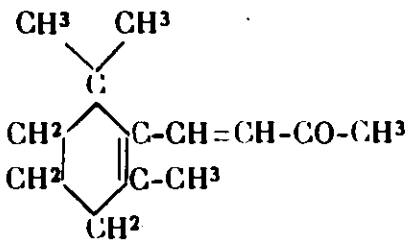
Toutefois, l'aldéhyde undécylénique dans laquelle la liaison éthylénique est à l'extrémité de la chaîne, opposée à la fonction aldéhyde possède une odeur voisine de celle de l'aldéhyde undécylique :

$$CH^2=CH(CH^2)^8\text{-}CHO$$

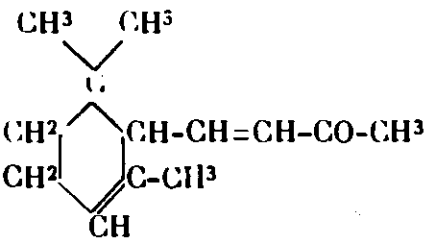
$$CH^3\text{-}CH^2(CH^2)^8\text{-}CHO$$

Mais les exemples bien connus de l'estragol et de l'anéthol, de l'eugénol et de l'isoeugénol montrent les différences profondes apportées dans l'odeur d'un corps par des groupements, suivant qu'ils sont allyliques ou propényliques.

Dans l'ionone, la place de la liaison éthylénique dans le noyau cyclique donne la β- ou l'α-ionone, corps dont les valeurs odorantes sont bien distinctes :



β-Ionone.



α-Ionone.

En général les triples liaisons ou liaisons *acétyléniques* apportent une note défectueuse.

A l'heptane qui a une odeur assez insignifiante correspond l'heptine qui exhale une odeur alliacée.

L'aldéhyde phénylpropylique et l'aldéhyde cinnamique :

$$C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CHO$$

$$C^6H^5\text{-}CH=CH\text{-}CHO$$

ont une odeur agréable, mais l'odeur de l'aldéhyde phénylpropiolique est piquante :

$$C^6H^5\text{-}C\equiv C\text{-}CHO$$

Voici, toutefois, un exemple dans lequel la grande qualité d'odeur est due à la liaison acétylénique.

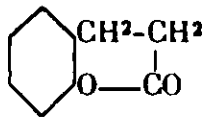
Le caprylate de méthyle possède une odeur fruitée.

$$C^5H^{11}\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO^2CH^3$$

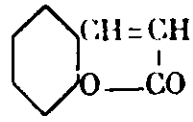
L'heptine-carbonate de méthyle préparé par Ch. Moureu et R. Delange (1) au cours de recherches sur la série acétylénique, possède une odeur très fine de vert de violette :

$$C^5H^{11}-C\equiv C-CO^2CH^3$$

Si une liaison éthylénique est favorable à l'existence de propriétés odorantes, il est bien naturel que sa saturation entraîne un amoindrissement de ces propriétés; ainsi l'odeur de la mélilotine est plus faible que celle de la coumarine :



Mélilotine.



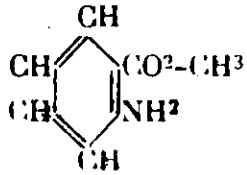
Coumarine.

Dans la tétrahydro-ionone, l'odeur prend un caractère de cèdre et s'éloigne de celle de violette.

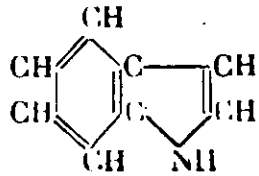
9° *Présence de l'azote dans la molécule.* — D'autres éléments que le carbone, l'hydrogène et l'oxygène surtout considérés jusqu'ici, peuvent entrer dans la constitution des molécules odorantes.

Les nitriles, les dérivés nitrés, azidés, qui contiennent de l'azote comptent de nombreux corps odorants, comme nous l'avons déjà vu.

L'anthranilate de méthyle et l'indol ont des odeurs puissantes :



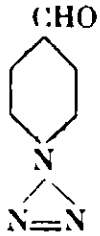
Anthranilate de méthyle.



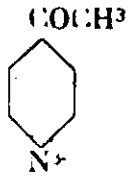
Indol.

Les *o*- et *p*-azidobenzaldéhydes (Bamberger et Demuth) (2).

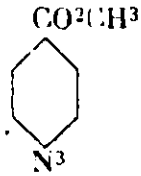
Les *p*-azidoacétophénone et *p*-azidobenzoate de méthyle de Rupe et Majewski :



p-Azidobenzaldéhyde.



p-Azidoacétophénone.



p-Azidobenzoate de méthyle.

sont tous des corps doués de propriétés odorantes.

(1) Ch. Moureu et R. Delange, *Bull. soc. chim.*, 1903, t. 29, p. 648.
(2) Bamberger et Demuth, *D. Ch. G.*, t. 34, p. 2292.

Rupe et Majewski (1) considèrent le groupement N^3 comme étant fortement osmophore.

10° *Dérivés odorants halogénés.* — L'influence des halogènes est bien nette, leur présence ne donne pas d'odeurs agréables dans la série grasse ; en série aromatique si les halogénes sont introduits dans le noyau, ils sont dissimulés ; l'odeur du para-bromobenzoate de méthyle ne diffère pas sensiblement du composé non halogéné correspondant.

Dans la chaîne latérale, l'influence de l'halogène réapparaît.

Le styrolène ω halogéné possède une odeur qui évoque les corps de la série jacinthe :

$C^6H^5-CH=CH^2$ — Styrolène.

$C^6H^5-CH=CHBr$ — ω-bromostyrolène.

11° *De l'introduction de groupements divers dans la molécule d'un corps.* — La modification apportée par l'introduction dans la molécule de groupements nouveaux fait varier l'odeur, surtout si cette modification dépasse les limites de l'homologie immédiate.

En série acyclique, l'éthérification des acides possédant une odeur désagréable comme l'acide valérique transforme profondément cette odeur et crée des odeurs de fruits.

En 1910, Austerweil et Cochin (2) ont préparé les méthyl-, diméthyl-, éthyl- et diéthylgéraniols et citronellols à partir du citral et du citronellal :

$$CH^3-\underset{\underset{CH^3}{|}}{C}=CH-CH^2-CH^2-\underset{\underset{CH^3}{|}}{C}=CH-CHO$$

Citral.

$$CH^3-\underset{\underset{CH^2}{||}}{C}-CH^2-CH^2-CH^2-\underset{\underset{CH^3}{|}}{CH}-CH^2-CHO$$

Citronellal.

Ils ont comparé ces corps au géraniol et au citronellol :

$$CH^3-\underset{\underset{CH^3}{|}}{C}=CH-CH^2-CH^2-\underset{\underset{CH^3}{|}}{C}=CH-CH^2OH$$

Géraniol.

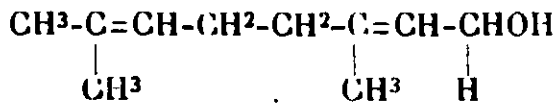
$$CH^3-\underset{\underset{CH^2}{||}}{C}-CH^2-CH^2-CH^2-\underset{\underset{CH^3}{|}}{CH}-CH^2-CH^2OH$$

Citronellol.

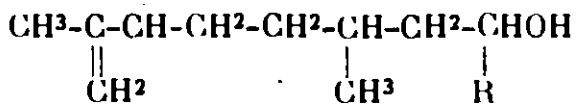
(1) Rupe et Majewski, *D. ch. G.*, t. **33**, p. 3401.

(2) Austerweil et Cochin, *C. R.*, t. **150**, p. 1693 ; t. **151**, p. 440.

et ils ont trouvé que les dérivés monométhylés et monoéthylés ne se différenciaient guère des alcools primaires :

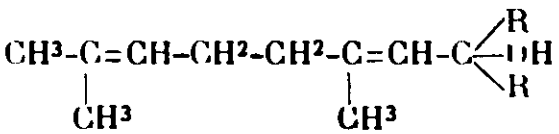


Monoalcoylgéraniol.

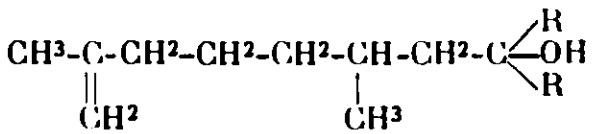


Monoalcoylcitronellol.

tandis que les dérivés diméthylés et diéthylés contractaient une odeur qui s'orientait vers le camphre :



Dialcoylgéraniol.



Dialcoylcitronellol.

enfin les halogénures alcooliques plus élevés entraînaient la disparition de l'odeur.

Si, en série aromatique, on nitre le toluène, on obtient un produit dont l'odeur est analogue à celle de l'essence de mirbane, si on continue la nitration l'odeur disparaît, car le trinitro-toluène n'a pas d'odeur, mais par introduction du groupe pseudo-butyle dans ce trinitrotoluène, l'odeur intense de musc se développe et cette odeur persiste si l'on remplace le dernier atome d'hydrogène du noyau par CH^3, OCH^3 ou un halogène.

L'introduction dans le noyau benzénique de groupements CO^2H ne crée pas d'odeur. Les acides benzoïque, toluique, phtalique, sont inodores.

Toutefois, introduit dans la chaîne latérale, le même osmophore développe une odeur, témoin l'acide phénylacétique qui dérive du toluène :

$C^6H^5-CH^3$	$C^6H^5-CH^2-CO^2H$
Toluène.	Acide phénylacétique.

si la chaîne latérale s'allonge, l'odeur disparait rapidement, elle est en effet très faible dans l'acide phénylpropionique ou l'acide phénylbutyrique.

Le remplacement d'un hydrogène du noyau benzénique par un oxhydrile transforme l'odeur; c'est le cas de l'aldéhyde salicylique qui ne diffère de l'aldéhyde benzoïque que par l'existence d'un OH en ortho, mais les exemples sont plus nombreux, de corps odorants dans lesquels l'hydrogène de l'oxhydrile est remplacé par un reste alcoolique.

Ainsi à l'aldéhyde *p*-oxybenzoïque correspond l'aldéhyde anisique :

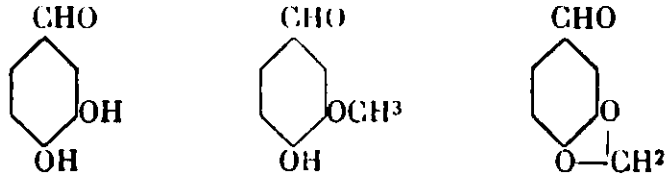
$$OH\text{-}C^6H^4\text{-}CHO$$

Aldéhyde para oxybenzoïque.

$$OCH^3\text{-}C^6H^4\text{-}CHO$$

Aldéhyde anisique.

à l'aldéhyde protocatéchique inodore correspond la vanilline et l'héliotropine :



Aldéhyde protocatéchique. Vanilline. Héliotropine.

12° *Influence de la cyclisation sur l'odeur.* — D'une façon générale, l'existence d'une chaîne cyclique dans la molécule favorise l'odeur. Le nom de « série aromatique » donné à la classe de corps possédant un noyau benzénique dans leur molécule, exprime la fréquence de l'odeur dans cette série.

Nous sommes renseignés déjà par les exemples ci-dessus sur les nombreux corps odorants que la série du benzène est susceptible de fournir.

On trouve, parmi les composés hydrocycliques, l'exemple le plus fameux de création d'une odeur très fine et puissante, par simple cyclisation de la chaîne linéaire.

En 1880, Tiemann, en Allemagne et G. de Laire, en France, qui avaient déjà étudié avec succès le parfum de la vanille, appliquaient leur activité à l'étude du principe odorant de la racine d'iris. C'est seulement en 1893 que Tiemann et Krüger(1) connaissant de nombreuses propriétés de la cétone odorante qu'ils avaient isolée et appelée irone tentèrent de reproduire artificiellement ce composé de formule $C^{13}H^{20}O$.

En 1888, Bertram venait précisément de découvrir, dans l'essence de Backhousia citriodora une aldéhyde $C^{10}H^{16}O$ qu'il

(1) Tiemann et Krüger, *D. ch. G.*, t. 26, p. 2691.

appela « citral » à cause de son identité avec l'aldéhyde déjà caractérisée dans l'essence de citron.

En condensant, d'après les méthodes que Claisen avait indiquées quelques années auparavant, le citral avec l'acétone ordinaire, on obtiendrait précisément une cétone $C^{13}H^{20}O$:

$$C^{10}H^{16}O + C^{3}H^{6}O \rightarrow H^{2}O + C^{13}H^{20}O$$

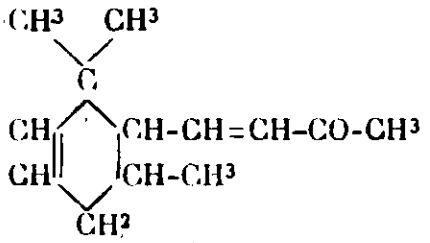
La condensation effectuée, l'acétone obtenue, les auteurs étaient en possession du composé :

$$CH^3-\underset{\underset{CH^3}{|}}{C}=CH-CH^2-CH^2-\underset{\underset{CH^3}{|}}{C}=CH-CH=CH-CO-CH^3$$

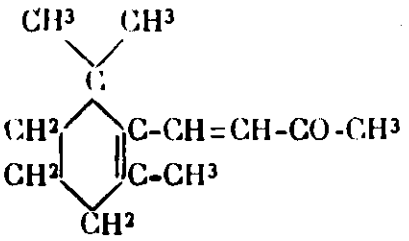
qui répond bien à la formule $C^{13}H^{20}O$ mais qui est inodore.

Ce n'est qu'à la suite de circonstances diverses et après avoir soumis la cétone acyclique, appelée plus tard pseudo-ionone à l'action de différents réactifs, que Tiemann et Krüger transformèrent cette cétone en un composé cyclique.

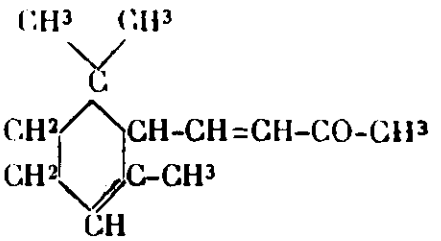
Le corps ainsi obtenu, de grande valeur odorante, n'était pas identique à l'irone, on l'appela ionone, puis on reconnut qu'il était composé d'un mélange de deux isomères cycliques l'α et la β-ionones :



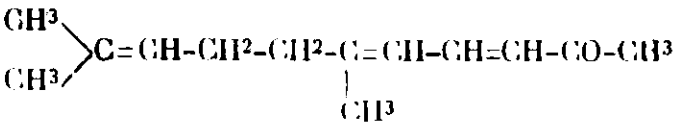
Irone.



β-Ionone.



α-Ionone.

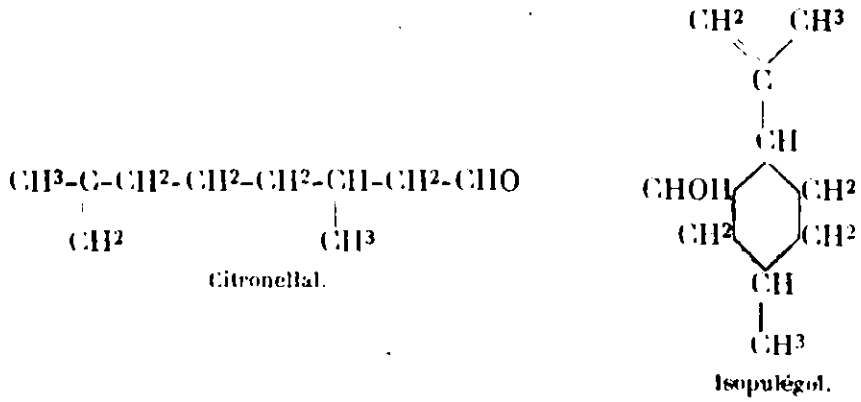


Pseudoionone.

Malgré cet exemple de l'ionone dans lequel la cyclisation exerce une influence si heureuse et l'existenco de si nombreux corps

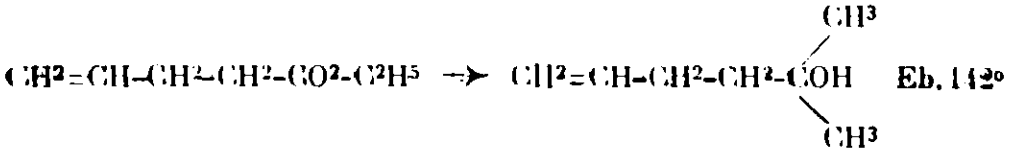
odorants dans la série cyclique, il ne faut pas déduire que la fermeture d'une chaîne est toujours favorable à la qualité de l'odeur.

La transformation du citronellal en isopulégol, par exemple, ne constitue pas, loin de là, une amélioration d'odeur :



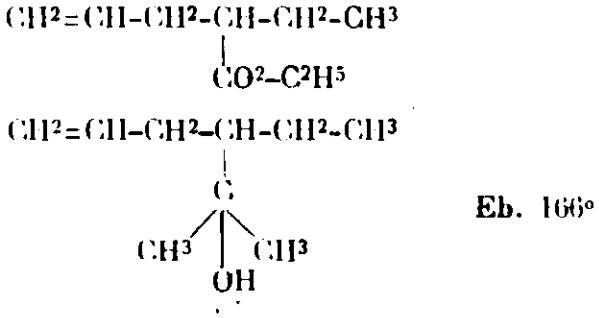
On peut enfin citer des exemples de composés acycliques dont les propriétés odorantes évoquent, d'après les auteurs qui les ont préparés, celles de composés cycliques présentant avec eux une certaine analogie de constitution.

Par action de l'iodure de méthyle-magnésium sur l'allylacétate d'éthyle :



William Perkin jun. et Samuel Schrowders Pickles (1) obtinrent un alcool à odeur de terpinéol.

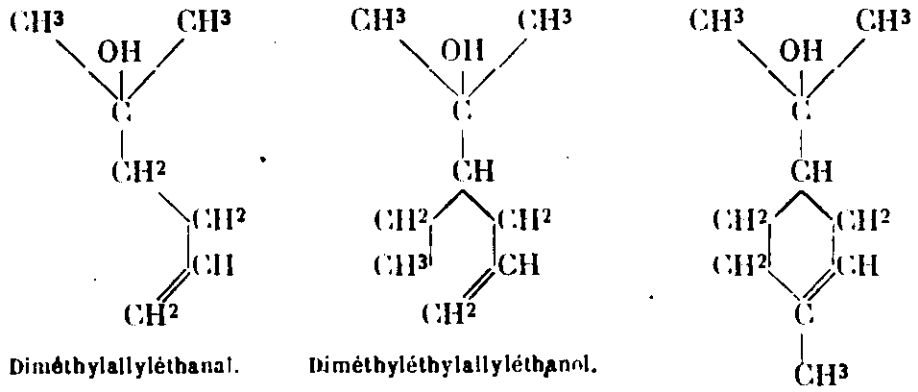
A l'aide de l'éthylallylacétate d'éthyle, les mêmes auteurs obtinrent un autre alcool homologue du premier qui exhalait une odeur de menthe et de terpinéol :



par un artifice d'écriture de la formule, on rapproche la constitu-

(1) William Perkin jun. et Samuel Schroudens-Pickles, *Chem. Soc.*, t. 287, p. 655, 661.

tion de ces alcools tertiaires de celle du terpinéol :



Diméthylallyléthanal. Diméthyléthylallyléthanol. Terpinéol.

On peut encore citer, parmi d'autres alcools analogues, le diméthylhepténol, de Sand et Singer (1).

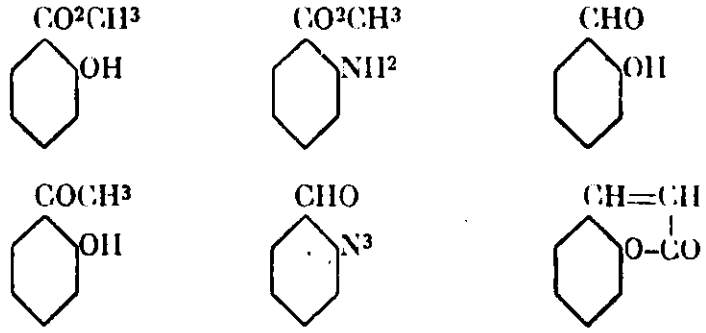
13° *Importance de la place occupée par les osmophores dans la molécule.* a) *Cas de deux substitutions.* — L'odeur de composés qui contiennent plusieurs groupements osmophores dans leur molécule ne dépend pas seulement de l'existence de ces groupements, mais encore de leurs positions respectives.

Nous examinerons quelques exemples, plus particulièrement parmi les composés aromatiques et hydrocycliques dans lesquels les positions relatives de ces groupements ont une signification accusée.

Parmi les dérivés disubstitués du noyau benzénique, les isomères ortho et para sont odorants, les méta n'ont pas d'odeur.

Les produits naturels présentent des spécimens des deux premiers dérivés et non des isomères méta.

Nous avons déjà vu des exemples de tels composés, le salicylate de méthyle, l'anthranilate de méthyle, l'aldéhyde salicylique, l'orthoxyacétophénone, l'orthoazidobenzaldéhyde, la coumarine :

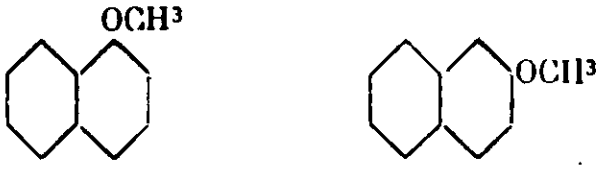


(1) Sand et Singer, *D. ch. G.*, t. 35, p. 3184.

La para-méthoxyacétophénone, l'aldéhyde anisique :

l'anéthol, l'estragol, etc..., sont aussi très odorants, mais ni la métaméthoxy ni la métaazido-acétophénone ne le sont :

Les β-naphtols engendrent des éthers odorants et non les α :



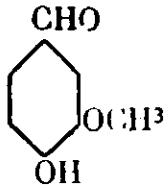
Dérivé α. Dérivé β.

G. Cohn (1) fait un rapprochement pour expliquer ce fait entre les dérivés β-substitués et les para du noyau benzénique d'une part, entre les α et les méta, d'autre part.

Bien entendu, tous les dérivés ortho et para ne sont pas doués d'odeur, la nature des groupements substitués importe.

b) *Cas de trois substitutions.* — De nombreux composés trisubstitués sont des corps odorants de grande importance. Ils sont en général du type 1.3.4 que G. Cohn (2) dénomme « configuration idéale ». Ce genre de substitution se retrouve, en effet, dans bon nombre de composés aromatiques et hydroaromatiques.

La vanilline en est un des types les plus importants :

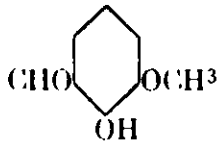


et son odeur est bien connue.

Pour que l'odeur de vanilline existe, il faut que l'oxhydrile libre soit placé par rapport à la fonction aldéhyde, en position para.

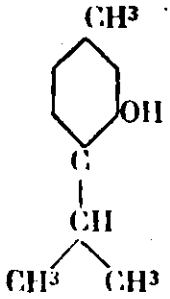
(1) G. Cohn, *Die Riechstoffe*, p. 184.
(2) G. Cohn, *Die Riechstoffe*, p. 185.

Nous savons déjà, en effet, que l'isovanilline n'a qu'une odeur sans intérêt et l'orthovanilline qui se forme à côté de la vanilline dans les méthodes au gaïacol :

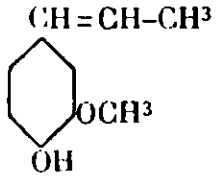


est dépourvue d'odeur.

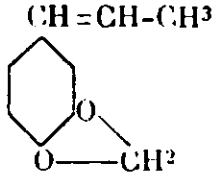
Voici quelques exemples pris parmi les nombreux composés qui possèdent des substitutions en 1.3.4 en même temps qu'une odeur intense :



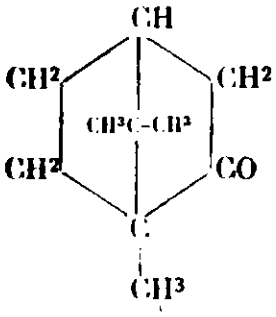
Thymol.



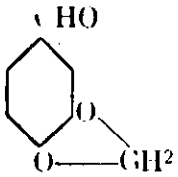
Isoeugénol.



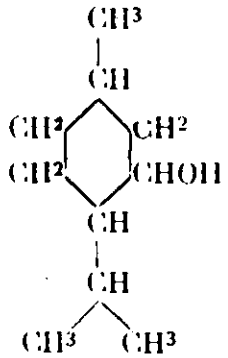
Isosafrol.



Camphre.



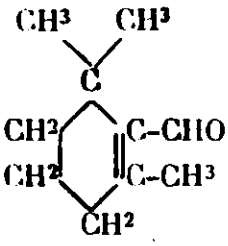
Pipéronal.



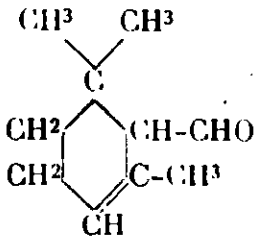
Menthol.

Étudions maintenant un exemple caractéristique de l'importance que peut avoir la place occupée par un osmophore, vis-à-vis des autres groupements substitués, exemple appartenant à la série hydroaromatique.

Les β et les α-ionones préparées par Tiemann sont des cétones dérivés des Δ^1 et Δ^2-cyclocitrals :

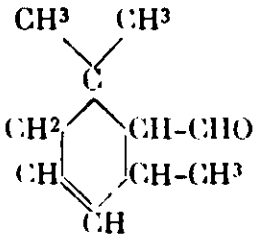


Δ^1-Cyclocitral.

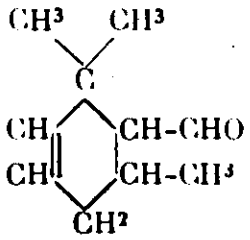


Δ^2-Cyclocitral.

Merling et Welde en 1909 (1) se proposèrent de préparer les composés cétoniques correspondants aux Δ^3 et Δ^4-cyclocitrals qu'ils appelleraient par symétrie avec les ionones, les α et β-irones :



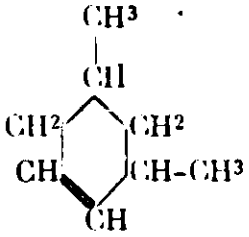
Δ^3-Cyclocitral.



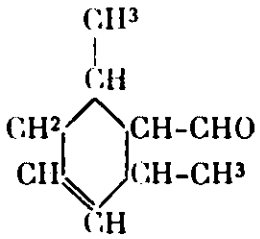
Δ^4-Cyclocitral.

Ces auteurs établirent d'abord que les Δ^3 et Δ^4-cyclocitrals étaient les seules aldéhydes capables de fournir des cétones possédant une odeur de violette aussi intense que les ionones elles-mêmes.

Pour cela ils étudièrent des aldéhydes ayant une autre constitution que les cyclocitrals, c'est-à-dire dans lesquelles l'osmophore CHO était différemment disposé dans la molécule. Ainsi, à partir du diméthylcyclohexène :



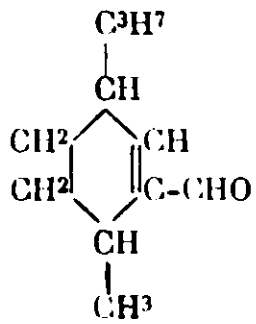
il est possible de préparer cinq aldéhydes différentes suivant le carbone du noyau sur lequel est fixé le CHO. Or, une seule aldéhyde a donné à ces auteurs un dérivé cétonique à odeur de violette; encore cette odeur était-elle peu intense, c'est celle-ci :



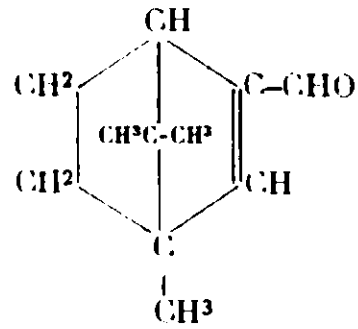
d'autres aldéhydes telles que celles dérivées du camphre ou de la

(1) Merling et Welde, A., t. 366, p. 119.

menthone et ayant les constitutions :



Aldéhyde dérivée de la menthone.

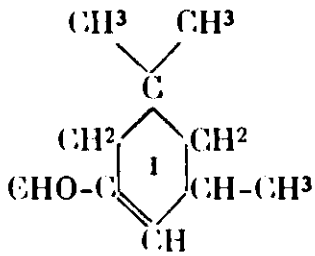


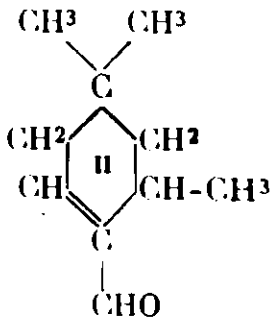
Aldéhyde dérivée du camphre.

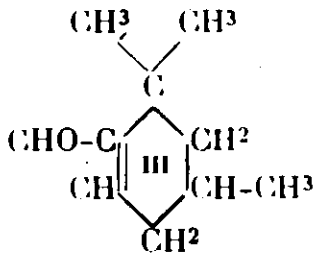
donnent des dérivés cétoniques à arome de fenchone et de camphre ne rappelant nullement l'odeur de violette.

Par conséquent, l'odeur de violette est bien due à la structure particulière de l'ionone et de l'irone et ne saurait dépendre dans ce noyau spécial que de la place occupée par le groupement $-CH=CH-CO-CH^3$.

Merling et Welde ont expérimenté l'influence de la variation de la position de ce groupement sur la qualité de l'odeur, pour cela, ils ont préparé les aldéhydes suivantes :

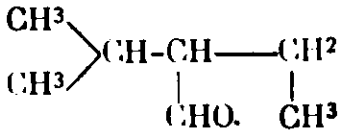






Seules les aldéhydes II et III donnent des produits de condensation cétoniques à odeur de violette. Les auteurs ont donc pu déduire avec précision de ces faits : que les corps à odeur de violette naissent quand le groupement aldéhydique condensable avec la cétone est placé dans le voisinage d'un CH^3 ou de $2CH^3$ ou des 2 à la fois et l'intensité de l'odeur est proportionnelle à la quantité de groupes méthyle existant dans le voisinage de ce groupement aldéhydique.

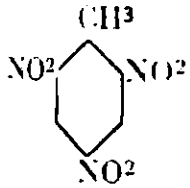
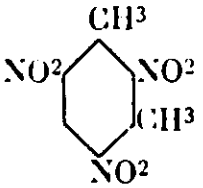
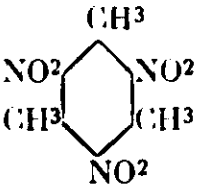
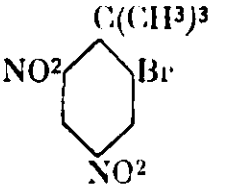
De plus, la chaîne fermée est dans ce cas nécessaire à l'existence de l'odeur de violette, car si l'on condense avec l'acétone. une aldéhyde comme l'aldéhyde isopropyléthylacétique :



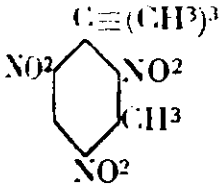
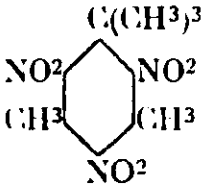
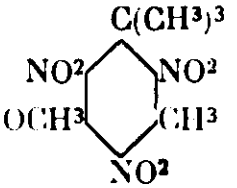
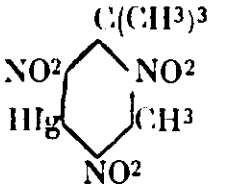
on n'obtient aucune odeur de violette quoique les groupes méthyle soient disposés de façon favorable dans la molécule.

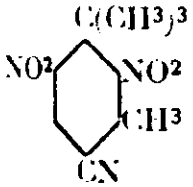
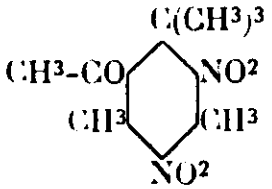
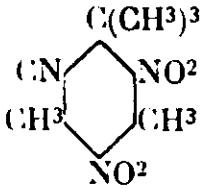
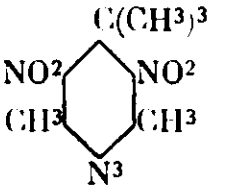
Les Δ^3 et Δ^4-cyclocitrals étaient donc bien les aldéhydes de choix favorables à l'obtention des composés les plus odorants,

c) *Substitutions multiples.* — Il nous a été donné déjà d'observer l'importance de la disposition des différents groupements dans des noyaux plus substitués, de la série des muscs, où 5 et 6 atomes d'hydrogène du noyau benzénique sont remplacés par des groupements divers, il est remarquable que l'odeur de musc se retrouve toujours chez les composés dans lesquels il existe d'abord un groupement pseudo-butyle $-C\equiv(CH^3)^3$ et qui présentent en même temps qu'une autre substitution, au moins 3 osmophores NO^2 ou $2NO^2$ et un autre osmophore, symétriquement disposés, soient 5 à 6 substitutions; c'est ainsi que des composés comme :

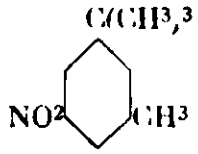
sont inodores, tandis que les muscs suivants sont tous odorants :

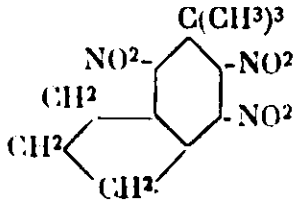
La persistance d'odeur dans les composés dont nous venons de donner quelques exemples, est déjà une preuve de la nécessité de la symétrie de substitution que nous avons signalée, en voici une

autre; en 1897, Baur (1) a préparé le carbure :



et lorsqu'il l'a soumis à une nitration plus avancée, il n'a jamais constaté la formation d'odeur de musc.

Cependant, voici l'un des muscs préparés par Nœlting et A. Meyer (2), à partir du pseudobutyl-hydrindène, il possède une constitution asymétrique :



et constitue cependant bien un musc artificiel odorant.

Comme on a pu le voir, la généralité de nos règles est de courte portée et les faits, constamment, viennent contredire la loi que nous tentons de formuler.

Le raisonnement par analogie, le principal qui peut nous guider dans des recherches systématiques en vue de l'obtention de corps odorants nouveaux, nous encourage ou nous déconseille tour à tour d'agir, mais les nombreuses particularités que nous avons observées nous ont appris que dans tous les cas nous devons faire l'expérience et que notre travail a grande chance d'être, malgré tout, en quelque façon fructueux.

(1) Baur. *D. ch. G.*, t. **30**, p. 303.
(2) Noelting, *Frdl.*, t. **4**, p. 1295.

BIBLIOGRAPHIE

1895. (Leipsig) Zwaardemaker : Die Physiologie des Geruchs.
1899. (Leipzig) Klimont : Die Synthetische und Isolierte aromatica.
1901. (Paris) L. T. Piver : Rapport du Jury international, classe 90. Parfumerie. Exposition de 1900 à Paris, p. 34.
1904. (Brunswick) Georg Coho : Die Riechstoffe.
1905. (Brunswick) Nagel : Physiologie des Menschen, t. 3, p. 613.
1906. (Leipzig) Semmler : Die Atherischen Öle, t. 1, p. 247.
1908. (Halle) R. Knoll : Synthetische und isolierte Riechstoffe und deren Darstellung.
1909. (Leipzig) Wallach : Terpene und Campher, p. 375.
1916. (Leipzig) Henning : Der Geruch.

Bulletin scientifique et industriel de la Maison Roure-Bertrand fils, de Grasse.

1re Série, t. 5, p. 66; t. 10, p. 53, 54.
2e Série, t. 6, p. 60.
3e Série, t. 2, p. 78; t. 10, p. 12.
4e Série, t. 3, p. 73; t. 4, p. 112.

Bericht von Schimmel et Cº, à Miltitz. Atherische Ole, Riechstoffe.

Avril 1904, p. 105; octobre 1904, p. 108; octobre 1907, p. 114; octobre 1909, p. 70; avril 1914, p. 122; octobre 1915, p. 58; avril-octobre 1916, p. 110, 118; avril-octobre 1917, p. 129; avril-octobre 1918, p. 103; avril-octobre 1919, p. 115; avril-octobre 1920, p. 112; avril 1921, p. 101.

Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences.

1891. Ch. Henry : Olfaclomètre fondé sur la diffusion à travers les membranes flexibles, t. 112, p. 344. — Recherches nouvelles d'olfactométrie, t. 112, p. 885.

1892. Jacques Passy : Sur les minimums perceptibles de quelques odeurs, t. **114**, p. 306, 786. — Les propriétés odorantes des alcools de la série grasse, t. **114**, p. 1140.

1892. Charles Henry : Remarques sur une communication récente de M. J. Passy, concernant les minimums perceptibles de quelques odeurs, t. **114**, p. 437.

1893. Jacques Passy : Forme périodique du pouvoir odorant dans la série grasse, t. **116**, p. 1007.

1893. E. Mesnard : Appareil nouveau pour la mesure de l'intensité des parfums, t. **116**, p. 1461.

1895. Jacques Passy : Sur la diffusion des parfums, t. **120**, p. 513.

1899. Barbier : Synthèse du diméthylhepténol, t. **128**, p. 110.

1901. H. Becquerel : Sur la radioactivité de l'uranium, t. **133**, p. 977.

1904. M. Berthelot : Sur les limites de sensibilité des odeurs et des émanations, t. **138**, p. 1249.

1905. Haller et Martine : Sur les menthones et les menthols obtenus par la réduction de la pulégone par l'action catalytique du nickel réduit, t. **140**, p. 1298.

1910. Austerweil et Cochin : Sur quelques relations entre la constitution moléculaire et l'odeur, t. **150**, p. 1693. — Sur certaines causes des odeurs géraniques, t. **151**, p. 440.

1918. A. Durand : Corrélation entre les phénomènes de condensation et d'olfaction, t. **166**, p. 129, 532.

Bulletin de la Société chimique de France.

1902. J. Dupont : Conférence faite à la Société chimique de Paris le 21 juin 1902, t. **27**.

1903. Ch. Moureu et B. Delange : Sur une série de nouveaux acides à fonction acétylénique, t. **29**, p. 648.

1906. W. Perkin jun. et S. S. Pickles : Synthèses de composés aliphatiques de constitution analogue à celle du terpinéol et du dipentène, t. **36**, p. 91.

Journal de pharmacie et de chimie.

1920. M. Guerbet : Revue de chimie : la chimie des matières odorantes, t. **22**, p. 344.

Chimie et industrie.

1921. E. Noelting : Le musc artificiel, t. **6**, p. 719.

The perfumery and essential oil record.

1917. H. J. Prins : Aromatic chemicals and the relation Between odour and constitution, juillet 1917, p. 222.
1919. Thomas H. Durrans : The relationship between odour and Chemical constitution : special number mai 1919.

Berichte der dentschen chemischen Gesellschaft.

1893. Tiemann et Krüger: Ueber Veilchenaroma, t. **26**, p. 2691.
1897. Baur : Ueber derivate des butyltoluols, t. **30**, p. 303.
1900. Rupe et Majewski : Ueber osmophore gruppen, t. **33**, p. 3401.
1901. Bamberger et Demuth : Synthese des orthoazidobenzaldéhyds, t. **34**, p. 2292.
1902. Julius Sand et Fritz Singer : Mercuri-verbindungen aus terpinéol und diméthylhepténol, t. **35**, p. 3170.
1907. Rupe, S. Pfeiffer, J. Splittberger : Uber Kondensationen mit citronellal, t. **40**, p. 2813.
1912. Braun et Deutsch : Synthesen in der fettaromatischen Reihe, t. **45**, p. 2188.

Chemische Zentralblatt.

1906. Gertrud Woker : Die beziehungen zwischen Structur und Geruch in organischen Verbindungen : t. **2**, p. 1000 (*J. of. phys. Ch.*, t. **10**, p. 455, Bern).

Liebig's Annalen der chemie.

1909. Merling et Welde : Synthese von Veilchenriechstoffen, t. **366**, p. 119.

Chemiker-Zeitung.

1904. Bolis : Uber den Geruch organischer Verbindungen, t. **28**, p. 61.
1920. L. Ruzicka : Die Grundlagen der Geruchschemie, t. **44**, p. 93, 129.

Deutsche parfumerie Zeitnng.

1915. Marchand : Wahl von Riechstoffen zur Verdecken uber geruche, t. **1**, p. 160.
1915. Marchand : Beziehungen zwischen Konstitution und Geruch organischer Körper, t. **1**, p. 232, 243, 287.
1915. Weiss : Erregung der Geruchs organe durch die Riechstoffe, t. **1**, p. 77.
1919. L. Ruzicka : Sur le système de Henning.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 26 MAI 1922.

Présidence de M. BLAISE, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidants :

M. le Dr GRIGAUT, rue des Feuillantines, à Paris ;

M. Robert CASTAGNÉ, licencié ès sciences, préparateur à l'Institut de biologie de la Faculté de médecine de Montpellier ; Laboratoire de chimie organique du Collège de France ;

Mlle Alice DUCHESNE, ingénieur I. C. P., licenciée ès sciences, 7, rue du Château-d'Eau, Paris, 10e ;

M. Michel MACHEBŒUF, licencié ès sciences, externe en médecine des Hôpitaux de Paris, préparateur à la Faculté des Sciences, 1 *bis*, rue Plumet, Paris, 15e ;

M. Constantin PATRIAKIDIS, 6, rue Racine, Paris, 6e ;

M. BERRARD, pharmacien, 3 *bis*, place de la Sorbonne, Paris, 5e ;

M. Henri BURGEVIN, directeur de laboratoire à l'Institut des recherches agronomiques, 106, rue de Miromesnil, Paris, 8e ;

M. H. COLIN, professeur à l'Institut catholique, 74, rue de Vaugirard.

Sont nommés membres non résidants :

M. José Mariano MOTA Y SALADO, professeur à la Faculté des Sciences de Séville ;

M. Antonio de GREGORIO ROCASOLANO, professeur de chimie à la Faculté des Sciences de Saragosse ;

M. Robert LENHOF, étudiant à l'Ecole de chimie de Mulhouse ;

MM. CENTNERSZWER, W. M. FISCHER, E. ZARIN, professeurs ; J. AUSCHKAP, O. LUTZ, A. LEEPIN, J. MAISIT, M. PRIMAN, docents, et A. PETRIKALU, assistant à la Faculté chimique de l'Université de Riga (Lettonie) ;

M. P. J. Leemans, directeur de la Société générale métallurgique de Hoboken (Belgique).

Est proposé pour être membre résidant :

M. Théophile Schlœsing, membre de l'Institut, 53, quai d'Orsay, à Paris, présenté par MM. Haller et Fourneau.

Sont présentés pour être membres non résidants :

M. René Perrin, docteur ès sciences de l'Université de Fribourg (Suisse), chef de fabrication à la Société des matières colorantes de Saint-Denis, 15, boulevard Carnot, à Enghien (Seine-et-Oise), présenté par MM. Wahl et Marquis ;

M. Léonce Bert, chef des travaux à l'Institut de chimie et de technologie industrielles, à Clermont-Ferrand, présenté par MM. Fric et Thomas ;

M. Benoit, préparateur à l'Institut chimique de Nancy, présenté par MM. Guntz et Blaise ;

M. Victor Lefébure, Imperial College, 17, Kingsway, London W. C. 2, présenté par MM. Moureu et Lebeau.

Un pli cacheté a été déposé par M. Albert Goris, à la date du 26 mai 1922.

M. le Président donne connaissance d'une note du Comité international de secours à la Russie.

MM. Seyewetz et Sisley ont envoyé une note intitulée « Antioxydants et antioxygènes ». Cette note sera publiée dans le *Bulletin*.

Sur les progrès récents de la chimie du carbone et de la houille.

Au cours d'une causerie fortement documentée, M. Florentin expose, dans une première partie, les vues modernes sur la constitution atomique du carbone cristallisé.

Dans une deuxième partie, il rapporte les travaux ayant trait à la constitution de la houille.

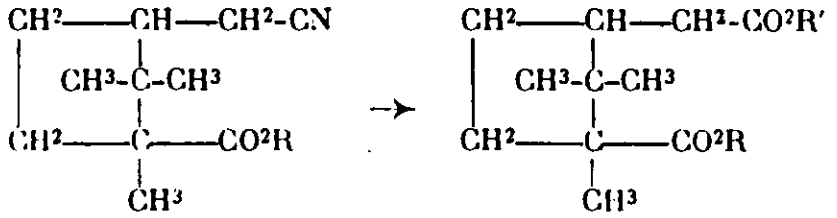
Cette conférence paraîtra prochainement dans le *Bulletin*.

Ethers homocamphoriques neutres et leurs produits de réduction.

Ayant étudié antérieurement (1) la réduction des cyanocamphol-ates de crésyle par le sodium et l'alcool absolu, M. l'abbé Palfray

(1) *Bull.* (4), t. 29. p. 358 ; 1921.

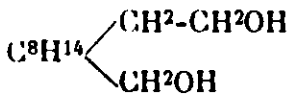
a voulu appliquer la même méthode aux homocamphorates neutres qui possèdent un carboxyle en même position, c'est-à-dire voisin d'un carbone nucléaire tétrasubstitué :



Éthers cyanocampholiques. Éthers homocamphoriques.

A cet effet, il a préparé l'homocamphorate mixte où $R' = C^3H^5$ et $R = C^6H^5$, qui se réduit mieux que l'homocamphorate de diéthyle et qui a du reste l'avantage de cristalliser facilement. F. 51-51°,5, $Eb_{12-14} = 221-224$, $[\alpha]_D^{19} = +27°,31$ pour $c = 9.642$ dans alc. absolu.

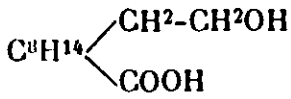
Par réduction au sodium et à l'alcool absolu il a obtenu le glycol correspondant :



qui fond à 63-63°,5 et bout à 174-175° sous 12 mm., $[\alpha]_D^{21} = +81°,5$ pour $c = 5.549$ dans aic. absolu.

Il a préparé la phényluréthane et les dérivés acétylé et benzoylé.

Il a obtenu également un produit de réduction incomplète, l'acide-alcool :



F. 130-131°, $[\alpha]_D^{21} = +71°37'$ pour $c = 7.539$ dans alc. absolu.

Sur un nouveau genre de racémique actif.

M. Ph. Landrieu communique les résultats qu'il a obtenus en cherchant à combiner l'acide tartrique actif avec l'acide tartrique inactif par nature. Il a obtenu de beaux cristaux d'une combinaison double, formant une sorte de racémique actif.

Ces cristaux dissous dans l'eau ont un pouvoir rotatoire égal à la moitié de celui de l'acide actif.

L'étude de la courbe de la composition des eaux-mères en équilibre avec les différents précipités démontre qu'on est bien en présence d'une combinaison double et non pas de cristaux mixtes.

Un mémoire sur cette question sera prochainement publié dans le *Bulletin*.

Réunion de la Pentecôte 1922.

VENDREDI 2 JUIN 1922.

Le programme de cette réunion comportait :

1° Une *Conférence* de M. HALLER, membre de l'Institut, *Sur les synthèses au moyen de l'amidure de sodium.*

Cette conférence eut lieu à 16 h. 1/2 dans l'amphithéâtre de chimie biologique de l'Institut Pasteur. Un public nombreux était venu écouter l'éminent conférencier et applaudir son très intéressant exposé;

2° Un *Banquet*, servi à 19 h. 1/2 dans les salons du Club de la Renaissance française.

Assistaient à ce banquet : M. le Professeur STOKLASA, de l'Université de Prague, M. Richard Bishop MOORE, du Bureau of Mines de Washington, MM. G. ANDRÉ, AUGER, BATTEGAY, BAUMANN, BAUME, BENZON, BERLEMONT, G. BERTRAND, BINDER, BLAISE, BODROUX, BOUGAULT, BRIDEL, BUISSON, COPAUX, DAMIENS, DELABY, DELANGE, DELÉPINE, DESGREZ, Mlle DJORITCH, MM. DORMIER, DUBRISAY, DUFRAISSE, FOURNEAU, FREUNDLER, FROSSARD, GÉRALD, GIRARD, HALLER, KESTNER, de LAIRE, LANDRIEU, A. LANTZ, LE BEL, LE CHATELIER, LEPAPE, LESPIEAU, LINDET, LUCAS, C. MARIE, MARQUIS, MARSCHALK, MARTINET, Mme MARTINET, MM. G. MÉKER, MIGNONAC, MOCRAGNATZ, Ch. MOUREU, NICLOUX, OLMER, Mme RAMART, MM. SANDULESCO, SOMHELET, TIFFENEAU, TRÉFOUEL, Mme TRÉFOUEL, MM. URBAIN, VOICOU, WAHL, WILD, YANNAKIS.

Au dessert, M. BLAISE, président de la Société chimique, prit la parole dans les termes suivants :

Mesdames, Messieurs, Mes chers Collègues,

En prenant la parole, je souhaiterai d'abord la bienvenue à deux savants étrangers qui ont bien voulu se joindre à nous.

Je remercie M. Richard Bishop MOORE, du Bureau des Mines de Washington, qui, étant de passage à Paris, a accepté de prendre part à notre réunion. Je me félicite d'une circonstance qui nous permet de faire plus ample connaissance avec un de nos éminents collègues et amis d'Amérique.

Je remercie également M. le Professeur Stoklasa, de l'Université de Prague, bien connu pour ses beaux travaux de chimie agricole, représentant parmi nous de ce peuple tchéco-slovaque pour lequel nous éprouvons une si vive sympathie.

Mes remerciements s'étendront enfin à nos autres invités qui, par leur présence, témoignent de l'intérêt qu'ils portent à notre Société, ainsi qu'à nos membres, français ou étrangers, de Paris et, surtout, de Province, qui sont venus nombreux à ce banquet. Il nous est particulièrement agréable de voir parmi nous des représentants de l'Université de Strasbourg et de l'École de Mulhouse.

L'usage veut qu'à l'issue du banquet, le président inflige un discours aux convives. D'autre part, j'ai parfois entendu regretter que les membres de la Société ne fussent pas tenus suffisamment au courant des affaires qui se discutent en Conseil. Je me propose de me conformer à l'usage en répondant précisément à cette critique et en examinant devant vous la situation de la Société chimique.

Situation morale, d'abord.

A ce point de vue, vous savez que le nombre de nos membres s'est accru d'une manière importante et ne cesse de s'accroître; par là, notre influence morale, en France et à l'étranger, grandit, en même temps que s'améliore notre situation matérielle. Nous sommes très reconnaissants aux grands industriels qui ont bien voulu faire inscrire tous leurs chimistes comme membres de notre Société; nous remercions bien sincèrement aussi quelques-uns de nos membres, qui nous ont recruté de nombreux adhérents; enfin, je ne saurais trop louer, à cet égard, l'activité inlassable de notre Secrétaire général et de notre Secrétaire adjoint.

D'autre part, nos séances sont assez suivies, sans que, cependant, l'ordre du jour en soit parfois suffisamment chargé. J'engagerai les membres qui présentent des notes à l'Académie des Sciences à nous donner la primeur de leurs recherches; ils contribueront ainsi à accroître l'intérêt de nos réunions. De même, notre *Bulletin* ne contient pas assez de mémoires originaux. Nous n'ignorons d'ailleurs pas les causes profondes de cet état de choses et il faut souhaiter que la production scientifique française augmente. En attendant des jours meilleurs, nous prions instamment nos collègues de ne pas se contenter de publier des notes, nécessairement courtes, aux Comptes rendus de l'Académie des sciences, mais de nous envoyer des mémoires détaillés. En outre, dans les laboratoires industriels, se poursuivent incessamment des

recherches; certaines d'entre elles peuvent être intéressantes au point de vue scientifique, sans qu'il y ait d'inconvénient à les divulguer et, dans ce cas, nous serions heureux d'en assurer la publication. Enfin, nous accepterions même volontiers des travaux de chimistes non affiliés à notre société, si ces travaux présentaient un réel intérêt.

Quant à nos conférences habituelles et aux conférences-causeries dont la création est due à l'heureuse initiative de M. Kling, nous avons grand plaisir à constater leur succès et nous sommes particulièrement reconnaissants à ceux de nos collègues qui veulent bien les préparer et les faire. Elles contribuent puissamment à augmenter l'intérêt de nos séances et de notre *Bulletin* et telle d'entre elles a déjà été l'objet d'une demande en autorisation de traduction. La publication de nos conférences en volumes séparés est poussée aussi activement que possible et un volume paraîtra bientôt.

Enfin, tous, vous avez pu constater les améliorations qui ont été introduites dans la publication de nos extraits, de telle sorte que notre situation morale, vu les circonstances, parait assez satisfaisante, à condition, toutefois, que nous puissions, à brève échéance, reprendre la publication de nos tables décennales.

Malheureusement, notre organisation matérielle et, surtout, notre situation financière laissent énormément à désirer.

Au point de vue de l'organisation matérielle, les améliorations introduites dans notre *Bulletin* ont eu, comme conséquence, un surcroît considérable de travail imposé à notre Rédacteur en chef qui, malgré toute sa compétence et tout son dévouement, suffit à peine à la tâche. Il faudra, sans doute bientôt, envisager la création de chefs de rubriques. De même, notre Secrétaire assume une très lourde charge et, d'une manière générale, les divers services nécessaires à la vie de notre Société ne fonctionnent que grâce au dévouement et, aussi, au désintéressement de ceux qui ont bien voulu se charger de les assurer. En deux mots, la Société ne possède pas les bureaux qui sont nécessaires à la marche régulière et normale de ses services et cette situation ne pourra se prolonger longtemps sans graves inconvénients.

Quant à notre situation financière, vous en connaissez l'état précaire par l'exposé sincère que vous en a donné notre Commission des finances. Cette année encore, cependant, nous pourrons, sans trop grand dommage pour notre capital, poursuivre dans la voie des améliorations. J'ai, en effet, le plaisir de vous annoncer que la subvention gouvernementale a été portée à 74.000 francs.

De même, nous avons obtenu 15.000 francs de la Caisse des recherches et je remercie M. Moureu du concours qu'il nous a prêté en cette circonstance. Nous souhaitons enfin que la crise grave que traverse l'industrie chimique n'ait pas pour effet de nous priver des dons ou subventions que nous accordent généreusement quelques sociétés ou groupements industriels.

Notre dévoué trésorier nous a demandé de le relever de ses fonctions et nous avons dû, non sans regrets, accepter sa démission; je suis heureux de lui adresser l'expression de nos bien vifs remerciements, pour le concours précieux et désintéressé qu'il nous a accordé pendant longtemps. Nous n'avons d'ailleurs pas encore réussi à lui trouver un successeur.

Malgré l'augmentation de nos recettes, l'exercice 1922 se traduira inévitablement par un détlcit. C'est pourquoi il nous est impossible d'entreprendre, à l'aide de nos seules ressources budgétaires, la publication des tables décennales. Nous ne pouvons, cependant, surseoir à la publication de ces tables. En effet, la dernière remonte à 1906 et toute recherche bibliographique nous oblige actuellement à consulter 15 volumes. D'autre part, l'absence de table décennale diminue la valeur de notre périodique et nous met en état d'infériorité vis-à-vis des périodiques étrangers. La table est d'ailleurs prête, mais sa publication coûtera au moins 90.000 francs. Cette somme ne peut être couverte que par une souscription. J'adresse donc un très pressant appel à tous les membres de la Société, dans l'espoir que chacun se fera un devoir de nous adresser sa souscription.

Je voudrais, enfin, vous dire quelques mots sur l'avenir de notre Société.

En principe, marcher toujours de l'avant, vers le mieux, dans l'intérêt de la science et de l'influence françaises, telle doit être notre ligne de conduite, dut notre capital gravement en souffrir. Contribuer, d'autre part à fonder la Maison de la chimie, où s'installeraient nos services, est une éventualité peut-être lointaine, mais à laquelle il faut cependant songer. Pour remplir un tel programme, nous devrons, nécessairement, solliciter des concours extérieurs et faire appel à de généreux bienfaiteurs, mais il faut aussi que nous-mêmes, nous donnions la mesure de notre effort. Il faut que chaque membre de la Société se rende bien compte qu'il n'est pas seulement un abonné au *Bulletin*, il faut que chacun de nous ait la conviction profonde que rien de ce qui intéresse la Société ne doit lui être étranger, que ses propres travaux scientifiques, l'influence dont il dispose, son dévouement à la cause

commune, et, enfin, son concours financier, importent à la prospérité de la collectivité. La Société chimique de France est la chose, le bien de chacun de ses membres; ce bien, que nous ont légué de glorieux aînés, chacun de nous, selon ses propres moyens, a le devoir de le faire fructifier, de l'accroître et d'en assurer le développement, au mieux des intérêts de la Science et de l'influence française.

La route que nous avons délibérément choisie sera longue et dure; la Société chimique de France doit-elle continuer à y progresser seule? Ne pourrait-elle donner la main à une Société, jeune encore, mais déjà vigoureuse, qui, nécessairement, n'a pas encore un long et glorieux passé derrière elle, mais dont la collaboration lui permettrait, peut-être, de réaliser, dans l'intérêt général et à moins grands frais, des améliorations nouvelles?

La question est grave, il faut mûrement y réfléchir et si j'en parle au moment où le problème commence seulement à se préciser, c'est, d'une part, pour ne pas vous laisser dans l'ignorance de changements possibles, qui intéressent au plus haut point notre Société et, d'autre part, pour vous permettre de donner à votre Conseil des avis réfléchis, dont il aura à tenir compte.

Vous connaissez tous la Société de chimie industrielle; beaucoup d'entre nous en font partie. Elle a fondé un organe important, *Chimie et Industrie*, dont le succès s'affirme de jour en jour, tant en France qu'à l'étranger et, à ce succès, nous ne saurions qu'applaudir. Les deux Sociétés doivent elles demeurer complètement indépendantes? ce qui pourrait avoir pour résultat de provoquer des conflits d'intérets; ou bien, chacune d'elles conservant sa pleine liberté en ce qui concerne la publication, soit des mémoires originaux et des conférences, soit des articles industriels, peuvent-elles s'entendre pour fonder un périodique commun comprenant, à la fois, les extraits de chimie pure et les extraits de chimie appliquée?

Je n'ignore pas les multiples arguments qui militent en faveur d'une pure et simple abstention de notre part, ils s'inspirent, d'ailleurs, des sentiments les plus respectables; mais, en interrogeant le passé, n'oublions pas d'ouvrir les yeux tout grands sur l'avenir. Les progrès de l'industrie ne sauraient laisser les savants indifférents, et les industriels ne peuvent ignorer les conquêtes nouvelles de la Science pure. Un organe comportant une documentation complète n'a-t-il pas les plus grandes chances d'obtenir un vif succès dans tous les pays de langue française et, même, chez certains de nos alliés? Et si quelque jour, peut-être prochain,

nous étions obligés d'élever le taux de notre cotisation, nos membres ne trouveraient-ils pas une compensation importante dans le fait qu'ils recevraient les deux sortes d'extraits? Enfin, cette collaboration préliminaire ne pourrait-elle favoriser une entente en vue de la fondation de la Maison de la Chimie?

Sans doute, la Société chimique doit demander toutes garanties utiles, sans doute aussi elle a droit à des égards, en raison de son long et brillant passé, et à des concessions basées sur la valeur de la collaboration qu'elle apporterait, mais je pense qu'elle doit aussi faire preuve de bonne volonté et aborder le problème avec le désir de trouver un terrain d'entente.

Nous n'en sommes encore qu'aux préliminaires et nous voyons déjà surgir des difficultés. Il faut souhaiter, je crois, qu'à la faveur de concessions mutuelles celles-ci s'aplanissent et qu'il soit ainsi possible d'envisager pour la Chimie française un avenir peut-être meilleur et plus fécond.

Mes chers Collègues, j'ai fini, et j'espère que les quelques considérations que j'ai développées devant vous ne vous ont pas paru trop sévères, à l'issue d'un banquet. Mais, à une heure où tous nos efforts doivent tendre à améliorer notre situation morale et matérielle et où un fait nouveau peut nous conduire à prendre une attitude nouvelle, j'ai cru qu'il était nécessaire de vous mettre au courant des questions qui préoccupent votre conseil, pour chercher à établir entre vous et lui cette communauté de sentiment et, par suite, cette unité d'action qui, seules, peuvent conduire au succès.

Je lève mon verre en l'honneur de nos hôtes étrangers, en particulier, de M. Moore et de M. Stoklasa, je le lève en l'honneur de tous nos invités, et je bois à l'avenir prospère de la Société chimique de France.

M. le Professeur Stoklasa, en quelques paroles émues, apporta le salut des chimistes tchécoslovaques.

M. Richard Bishop Moore, s'excusant de parler en anglais, exprima dans une allocution pleine d'humour, les sentiments d'amitié des chimistes américains à l'égard de leurs collègues français.

M. Paul Kestner, président de la Société de chimie industrielle, s'exprima ensuite en ces termes :

Mon cher Président,

Mes chers Collègues,

Je suis heureux de vous apporter le salut cordial, affectueux, filial, de la jeune Société de Chimie industrielle pour son aînée la Société chimique de France, et vous remercie de l'accueil que vous lui faites dans la personne de son président.

Et je veux immédiatement oublier que je représente ici la Société de Chimie industrielle, beaucoup plus heureux de ne retenir que ma qualité de membre de la Société chimique de France, qualité dont je suis infiniment fier.

Vous nous avez, Monsieur le Président, mis au courant des pourparlers qui ont lieu depuis quelque temps entre les deux Associations sœurs dans le but d'arriver à une entente pour faire en commun la documentation de nos revues. Cette entente est indispensable et il faut qu'elle aboutisse.

Tout à l'heure vous souhaitiez la bienvenue à notre hôte, M. Moore. Je voudrais souligner que M. Moore représente ici l'*American Chemical Society*, la plus importante association de chimistes qui existe au monde; elle groupe plus de 16.000 membres et rassemble sous son drapeau tous les chimistes américains, qu'ils appartiennent à la Chimie pure ou à la Chimie appliquée.

Pour nos amis américains il n'y a qu'une seule Chimie. Il leur paraissait donc inutile de classer les chimistes en groupements divers.

Nous avons reconnu depuis un certain temps nous-mêmes en Europe l'exactitude de cet axiome et l'avons proclamé solennellement dans nos Congrès, surtout lorsque nous avons constitué la fédération de nos Associations de chimie.

La Société chimique de France avait d'ailleurs à plusieurs reprises fait la tentative d'élargir son cadre en s'adjoignant une section de chimie appliquée. Si elle avait réussi, nous n'aurions probablement comme aux Etats-Unis, qu'une seule association de chimie.

C'était, je le sais, la préoccupation de mon parent Scheurer-Kestner et de beaucoup de présidents qui se sont succédé après lui.

Depuis, avec l'aide d'hommes dévoués, avec l'aide surtout de notre vénéré président d'honneur, M. Haller, nous avons créé la

Société de Chimie industrielle, dans laquelle nous avons groupé la plupart des chimistes représentant la Chimie appliquée, mais je tiens à affirmer ici que notre idée en créant le nouveau groupement a toujours été d'arriver par la suite à une union de la nouvelle association avec l'ancienne. Cela a constamment été notre préoccupation.

Nous devons ainsi arriver par la voie détournée à la conception se rapprochant le plus possible de la conception américaine.

Aujourd'hui, l'initiative actuelle d'une collaboration pour la documentation de nos revues marque le premier pas qui nous amènera vers cette union, mais nous ne devrons pas en rester là, il est indispensable que d'accord et ensemble nous arrivions ensuite à la création de la Maison de la Chimie.

Et alors, réunis dans un local commun, travaillant en collaboration plus étroite, la Chimie appliquée sous l'égide de sa mère la Chimie pure, nous ne constituerons vraiment qu'une seule et même famille, la grande famille de la Chimie française.

Je lève mon verre en votre honneur, mon cher Président, et je bois à la prospérité de la Société chimique de France.

Prix décernés par la Société chimique de France.

Le prix Leblanc a été décerné à M. Lepape.
Le prix Schützenberger a été décerné à M. G. Dupont.
Une bourse Adrian a été attribuée à M. Gérald.

SÉANCE DU VENDREDI 9 JUIN 1922.

Présidence de M. Blaise, *président.*

Le procès-verbal de la séance précédente est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résidant :

M. Théophile Schlœsing, membre de l'Institut, 53, quai d'Orsay, à Paris.

Sont nommés membres non résidants :

M. René Perrin, docteur ès sciences de l'Université de Fribourg (Suisse), chef de fabrication à la Société des matières colorantes de Saint-Denis, 15, boulevard Carnot, à Enghien (Seine-et-Oise);

M. Léonce Bert, chef des travaux à l'Institut de chimie et de technologie industrielles, à Clermont-Ferrand ;

M. Benoit, préparateur à l'Institut chimique de Nancy ;

M. Victor Lefébure, Imperial College, 17, Kingsway, London, W. C. 2.

Est proposé pour être membre résidant :

M. Marcel Duteil, ingénieur-chimiste E. P. C. I., 27, rue de Tocqueville, à Paris, présenté par MM. Haller et Blaise.

Sont présentés pour être membres non résidants :

M. le Dr professeur Cardoso Pereira, 42, rua dos Lusiadas, à Lisbonne, présenté par MM. Blaise et Fourneau ;

M. José Borrell y Macia, professeur à l'École des ingénieurs industriels, Angli 10, Sarria, à Barcelone, présenté par MM. Madinaveitia et Fourneau ;

M. le Dr Jules Stoklasa, professeur à l'École technique supérieure, Prague, présenté par MM. G. Bertrand et Fourneau ;

M. Ludwig Kalnin, Dr en médecine, 4, Souvorov à Riga, Lettonie, présenté par MM. Blaise et Fourneau ;

M. R. Morquer, préparateur à la Faculté des Sciences de Toulouse, présenté par MM. Sabatier et Durand.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

Uber die Abhangigkeit der Elektroosmose von den chemischen Eigenschaften des Diaphragmas, de S. Glixelli.

M. le Président annonce le décès d'Ernest Solvay dans les termes suivants :

Mes chers Collègues,

J'ai le vif regret de vous annoncer le décès d'un de nos membres d'honneur, qui fut aussi le plus généreux des bienfaiteurs de notre Société : Ernest Solvay.

Ernest Solvay, qui vient de s'éteindre à l'âge de 84 ans, était né en Belgique, à Rebecq-Rognon. Il est universellement connu pour avoir réussi à rendre exploitable industriellement la préparation de la soude à l'ammoniaque. Alors que nombre d'autres chimistes avaient échoué, il réussit, à force de ténacité et de persévérance.

Débarrassé de tout souci matériel, il mit son intelligence et ses ressources au service de la Science; il fonda plusieurs Instituts à

l'Université de Bruxelles et dota largement l'Institut de chimie appliquée de l'Université de Paris, les Instituts de chimie et d'électrochimie de Nancy, ainsi que la Société chimique de France. C'est lui également qui créa les Instituts internationaux de Physique et de Chimie où se réunissaient périodiquement des savants de diverses nationalités dans le but de « discuter et fixer une série de points controversés des théories physiques et chimiques ». Ernest Solvay consacra également une partie de son activité à des études de sociologie qui forment deux volumes : *les Principes d'orientation sociale* et *les Questions d'énergétique sociale*.

Président du Comité de ravitaillement belge, pendant la guerre, il prit sa large part des souffrances de la Belgique et mérita bien le nom de grand citoyen que lui donnent volontiers ses compatriotes.

Ernest Solvay restera une des plus belles figures de l'Industrie contemporaine. La Chimie française et particulièrement la Société chimique de France, auxquelles il a rendu de si grands services, conserveront pieusement son souvenir.

Sur l'électrotitrimétrie.

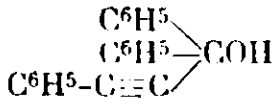
M. A. Lassieur, dans une fort intéressante conférence, expose les différentes méthodes employées pour déterminer la concentration en ions hydrogène des solutions. Il développe spécialement les méthodes électrométriques et présente un appareil imaginé par M. Kling et par lui dans le but de simplifier les opérations.

M. Lassieur indique enfin une modification simple de la méthode électrométrique appliquée à divers dosages.

Cette conférence sera publiée prochainement dans le *Bulletin*.

Le diphényl-phényléthinylcarbinol et ses dérivés.

M. Moureu avait entrepris depuis un certain temps, avec la collaboration de MM. Ch. Dufraisse et C. M. Mackall, des recherches sur le diphényl-phényléthinylcarbinol :



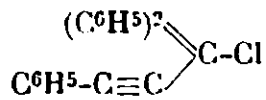
en vue de reconnaître les analogies et les différences que pouvaient présenter ce composé et ses dérivés avec les tri-arylcarbinols et leurs dérivés.

L'intérêt d'un semblable sujet de travail parait avoir frappé plusieurs savants, puisque deux mémoires ayant trait à cette question viennent d'être publiés coup sur coup : l'un émane de K. Hess et W. Weltzien (*D. ch. G.*, t. **54**, p. 2511; 1921), l'autre de K. H. Meyer et K. Schuster (*D. ch. G.*, t. **55**, p. 819; 1921).

MM. Moureu, Dufraisse et Mackall, en vue de se réserver le bénéfices des résultats déjà acquis, croient devoir donner quelques renseignements sommaires sur l'état actuel de leurs recherches.

En dehors de l'examen des propriétés du carbinol lui-même, ils ont essayé de préparer plusieurs de ses éthers.

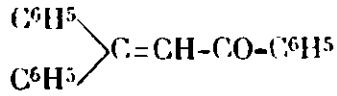
Ils ont réussi à obtenir le chlorure :



cristaux blancs, fusibles à 70-71° et donnant par hydrolyse l'alcool correspondant. Hess et Weltzien, d'une part, Meyer et Schuster, de l'autre, avaient échoué dans l'obtention de ce composé à partir du carbinol. Le bromure a été également préparé.

Les propriétés de ces deux corps sont fort curieuses : elles font l'objet d'une étude approfondie.

En essayant de préparer l'éther-oxyde éthylique dans les conditions analogues à celles qui fournissent l'éther-oxyde correspondant du triphénylcarbinol (action de l'alcool en présence d'acide sulfurique ou chlorhydrique), les auteurs ont obtenu un composé jaune, fusible à 87-88°, qui parait être identique au composé que viennent de décrire Meyer et Schuster. Ces derniers attribuent à ce produit la formule :



et appuient leur opinion sur des expériences qui paraissent très convaincantes. Toutefois MM. Moureu, Dufraisse et Mackall avaient envisagé une autre formule de constitution qui leur avait semblé rendre compte d'une manière satisfaisante de certaines propriétés du produit, ainsi que de ses modes de formation ; ils espèrent pouvoir présenter bientôt des conclusions fermes à ce sujet.

Le même corps jaune a été préparé également à partir du chlorure décrit ci-dessus.

D'autres dérivés ont été obtenus et seront décrits dans une publication ultérieure.

Sur la préparation des dicétones α.

M. E. E. Blaise communique les résultats de ses recherches sur la préparation des α-dicétones à partir du chlorure d'oxalyle et des dérivés organo-zinciques mixtes. Il montre que l'action de $C^3H^7.Zn.I$ sur le dichlorure oxal-bis-oxyisobutyrique donne un mélange renfermant le bis-cycloacétal-oxyisobutyrique du propylglyoxal et le biscycloacétal-oxyisobutyrique du dibutyryle. Ce dernier existe lui-même sous deux formes stéréoisomères, l'une racémique et l'autre inactive par nature.

Le dédoublement des cycloacétals, réalisé dans des conditions convenables, conduit, respectivement, au propylglyoxal et au dibutyryle.

Le premier de ces corps doit sa formation à une action réductrice du dérivé organo-zincique; il constitue un liquide jaune vert, à odeur forte et piquante, bouillant à 36° sous 16 mm., donnant immédiatement une disemicarbazone et une osazone. Son acétal diméthylique bout à 65-66° sous 164 mm.

Le dibutyryle, déjà obtenu par M. Locquin, bout à 61°,5 sous 14 mm. Sa dioxime fond à 181-182° et sa disemicarbazone, au-dessus de 250°.

Société chimique de France. — Section de Lille.

SÉANCE DU 4 MAI 1922

Présidence de M. P. Pascal, *président.*

M. H. Pélabon expose l'*action du sélénium sur l'or.*

Ayant eu l'idée d'examiner au microscope métallographique une lame d'or préalablement polie, puis maintenue plusieurs heures au contact du sélénium, à une température voisine du point d'ébullition, il a constaté une modification très nette de la surface de la lame.

Celle-ci est recouverte d'un réseau régulier à larges mailles dont les lignes font saillie. Dans l'intérieur des mailles du réseau, l'or est souvent sillonné de lignes fines, parallèles, la direction de ces lignes est différente dans deux mailles voisines. Il n'y a donc pas de doute, l'or est attaqué par le sélénium.

Généralement les lames d'or en expérience ne varient pas de poids, de sorte que la fixation de sélénium est compensée par une perte d'or. Après avoir dissous le sélénium dans l'acide azotique il a pu observer dans la liqueur obtenue : 1° de petits cristaux tétraédriques d'or groupés souvent en étoiles à 6 branches; 2° de petites aiguilles plus pâles qui doivent être identiques aux cristaux observés directement dans les mailles du réseau observé sur l'or.

Ces aiguilles sont constituées par un séléniure d'or.

M. P. Pascal donne un aperçu des procédés employés dans l'industrie pour la préparation du peroxyde d'azote liquéfié : oxydation par l'air de l'azote de l'air et refroidissement intense des gaz de la réaction ; attaque des mélanges sulfonitriques par la pyrite de fer ou le soufre, suivie d'un traitement du peroxyde brut liquéfié par les mêmes mélanges sulfo-nitriques, qu'il a préconisé et réalisé en grand.

A l'aide de projections, il donne une idée de l'importance prise pendant la guerre par ce second mode opératoire en vue de la préparation des panclastites.

SÉANCE DU 1er JUIN 1922

Présidence de M. P. Pascal

M. H. Pariselle fait une communication sur les diverses variétés de pinènes.

Il rappelle brièvement les premiers essais de purification entrepris sur les diverses essences de térébenthine et il signale l'intérêt des travaux de M. Darmois, qui, par l'étude de la dispersion rotatoire, a montré que les portions moyennes de toutes les essences renferment les deux mêmes carbures.

Il indique comment il a isolé l'α- et le β-pinène à l'état de pureté par des fractionnements très lents effectués sur les essences des Landes et de pin d'Alep.

Sur les échantillons ainsi préparés et sur leurs mélanges, l'auteur a fait agir le nitrite d'amyle et l'acide chlorhydrique en vue de précipiter les nitrosochlorures.

Les rendements obtenus s'expliquent en admettant l'existence d'un *pinène racémique* qui se forme aux dépens du *pinène inactif par compensation* existant dans les essences.

Étudiant ensuite l'action des acides chlorhydrique et bromhydrique sur ces mêmes produits, il conclut encore à l'existence de dérivés racémiques et montre que le pouvoir rotatoire des chlorures et bromures obtenus conduisent tous à ce résultat que la variété optique pure du pinène α a un pouvoir rotatoire pour la raie D, voisin de 48°,7, valeur qui n'a été constatée jusqu'ici que dans le cas du pinène extrait de l'essence d'eucalyptus laeropinea.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 46. — Sur l'adsorption dans ses rapports avec la catalyse; par M. Marcel GUICHARD.

(3.6.1922).

De nombreuses recherches effectuées dans ces dernières années montrent l'intérêt qui s'attache de plus en plus aux études de cinématique chimique.

Il paraît certain que l'étude des facteurs élémentaires qui déterminent les vitesses de réactions est la voie que l'on doit suivre si l'on se propose pour but d'accroître nos connaissances dans ce domaine (1). L'un de ces facteurs est la surface de contact.

C'est un fait souvent constaté que les catalyseurs en poudre perdent une partie de leur efficacité lorsqu'ils ont été plus ou moins surchauffés et on a supposé que cet « empoisonnement » est dû à la diminution de la surface de la poudre.

Cependant, comme les affirmations ou les suppositions qui encombrent actuellement la catalyse ne feront pas avancer la science, en l'absence de preuves expérimentales, il est nécessaire d'explorer dans chaque cas, par les moyens les plus sûrs, l'état de la surface des substances employées. Les mesures d'adsorption me paraissent actuellement capables, sinon de déterminer la grandeur de la « surface utilisable » d'une poudre, du moins de la repérer et de mettre en évidence ses variations.

L'adsorption présente cet avantage d'être un phénomène statique; son étude ne dépend pas des vitesses de diffusion qui, si souvent,

(1) Sur l'étude générale de la catalyse. M. Guichard, *Bull. Soc. Chim.*, 1921.

compliquent l'interprétation des mesures portant directement sur un phénomène de catalyse.

Cas de la silice. — J'ai pris ici, comme premier exemple, la silice dont le cas est assez simple, attendu que cette substance ne présente ni hydrates définis, ni changements allotropiques, dans les conditions de mes expériences et j'ai fait adsorber de la vapeur d'eau par cette silice.

A l'égard des relations de l'eau et de la silice, les nombres publiés par Van Bemmelen sur les hydrogels (1) apportent déjà de précieux renseignements, notamment sur les isothermes d'adsorption à la température ordinaire. Les expériences faites avec le dispositif que j'ai décrit récemment (2) viennent les compléter en donnant en particulier des courbes isobares.

Je rappelle que cette méthode consiste à placer, en tube scellé, vide d'air, la substance solide, à T, en présence de vapeur d'eau, à la pression P, et à déterminer la quantité d'eau fixée à chaque instant. On opère sur plusieurs grammes de matière, de manière à faire des erreurs de moins de 1 mgr. d'eau pour 1 gr. de substance solide.

De la silice du fluorure de silicium, décomposé par l'eau, a été lavée complètement, séchée à 130° et mise en expérience.

Toutes les mesures données ci-après portent sur un même échantillon qui n'a pas quitté l'appareil.

Variation de la température. — Isobares. — Je donne ici les résultats obtenus en laissant la température t de la jauge, contenant l'eau liquide, constante et égale à 30°, ce qui fixe à $31^{mm},5$ la tension d'adsorption. Les courbes obtenues sont donc isobares.

Faisant varier la température T de la silice, et attendant pour chaque valeur de T que l'équilibre soit établi, on construit d'abord la courbe I (*fig.* 1).

La pression ayant été choisie arbitrairement, et chaque température T donnant une concentration C d'équilibre, on est donc bien en présence d'un système bivariant, ce qui confirme que la fixation de l'eau sur la silice ne conduit pas ici à des hydrates définis, lesquels donneraient des systèmes univariants.

Je me suis assuré que l'on peut parcourir la courbe I de gauche à droite ou de droite à gauche, en repassant par les mêmes points, c'est-à-dire que le phénomène est parfaitement réversible.

(1) Voir par exemple, Van Bemmelen, *Arch. Neerl.*, 1909, t. 14, p. 2.

(2) Sur une méthode d'étude statique de l'hydratation. M. Guichard, *Bull. Soc. Chim.*, 1922, et procès-verbal de la séance de la *Soc. Chim.* du 24 juin 1921.

Cuisson de la silice. — Mais cette conclusion n'est pas vérifiée si, après avoir fait une série de mesures, et avant d'en faire une autre, on porte la silice en expérience à une température θ, supérieure à la température de sa préparation.

Par exemple, après une calcination, dans l'appareil même, de cette silice, pendant une heure, à une température θ = 370°, la courbe d'adsorption devient la courbe II, telle qu'à 50°, la concentration en eau dans le solide est devenue la moitié environ de ce qu'elle était suivant la courbe I.

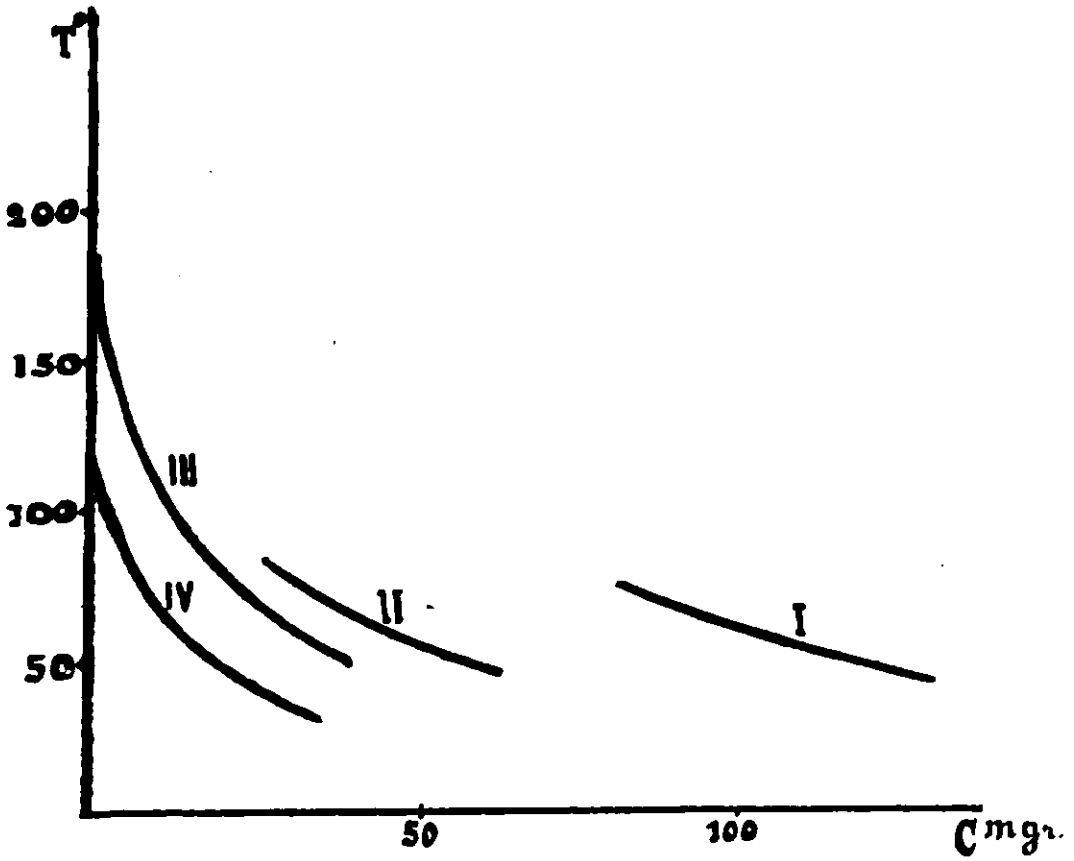


Fig. 1. — Isobares d'adsorption de la vapeur d'eau par la silice, sous 31mm,5 de tension. — T, température de la silice; — C, mgr. d'eau dans 1 gr. de silice; — La silice a été cuite : I, à 130°; — II, à 370° pendant une heure; — III, à 370°, pendant 3 heures; — IV, à 510°, pendant 60 heures.

De même, calcinons le solide à 510°, pendant 60 heures, nous obtenons ensuite la courbe IV donnant, pour toutes températures, des concentrations plus faibles que la courbe II.

La réversibilité que l'on observe le long des courbes ne subsiste donc qu'autant que l'on n'a pas dépassé une température trop élevée.

Influence du temps. — Pour une température donnée de cuisson, l'influence du temps est manifeste, car les deux courbes II et

III sont obtenues après cuisson à 370°, pendant 1 heure (II) et pendant 3 heures (III).

En considérant la famille de courbes obtenues, on voit que l'influence de la température et celle du temps sont telles que si l'on suit une courbe (III, par exemple) en températures croissantes, on arrive jusqu'à l'ordonnée $C = 0$ suivant laquelle on peut continuer à monter; en redescendant, l'effet de cuisson fait que la nouvelle courbe d'adsorption (IV) se détache plus bas de l'ordonnée $C = 0$. On peut dire ainsi que sous une tension donnée de la vapeur d'eau, la silice est sèche ($C = 0$) à température d'autant plus basse qu'elle a été calcinée, au préalable, ou plus haut ou plus longtemps.

Influence de la tension de l'eau. — Isotherme. — Ayant fait actuellement peu de mesures avec des tensions variables de vapeur d'eau, je donnerai seulement la courbe figure 2, isotherme de 80°, obtenue avec la silice II, calcinée 1 heure à 370°. On peut constater la faible influence d'un accroissement de pression, à partir de 100 mm. environ, sur la variation de la teneur en eau.

Quartz. — Pour comparaison, un sable quartzeux dont les grains varient de $0^{mm},1$ de diamètre à $0^{mm},3$ ne présente qu'une adsorption négligeable, de l'ordre de 1 mgr. par gramme, à 24°, sous une tension de vapeur de 17 mm.

Nickel. — J'ai tenté de mesurer l'adsorption de la vapeur d'eau par le nickel produit par calcination dans le vide de l'oxalate; elle est extrêmement faible, sous $31^{mm},5$ de tension : à 42°, 2 mgr. par gramme; à 217°, 1 mgr.; à 600°, 0 mgr.; puis en redescendant, à 75°, 0 mgr. Ce faible pouvoir adsorbant diminue par la calcination et devient pratiquement nul. D'ailleurs, le nickel, primitivement pulvérulent, ayant servi à ces expériences, s'est visiblement aggloméré en un cylindre ayant la forme du tube qui le contient. Ce cylindre, bien que fragile, peut se déplacer sans rupture. Ainsi, le simple chauffage, dans le vide, sans aucune action mécanique, produit, sur ce métal divisé, une sorte de forgeage automatique, dont la conséquence est une diminution de la surface utilisable.

En comparant la silice précipitée et le nickel réduit, ces deux substances étant préparées de façon à obtenir de très grandes surfaces, on voit qu'à poids égaux, la silice est bien plus adsorbante pour l'eau que le nickel.

Adsorption de la vapeur d'iode. — Je rappellerai ici les mesures que j'ai faites sur l'adsorption de la vapeur d'iode par les solides, montrant pour certaines silices naturelles, pour l'alumine, pour la

glucine, une variation de la quantité d'iode fixée en fonction de la température de cuisson préalable (1).

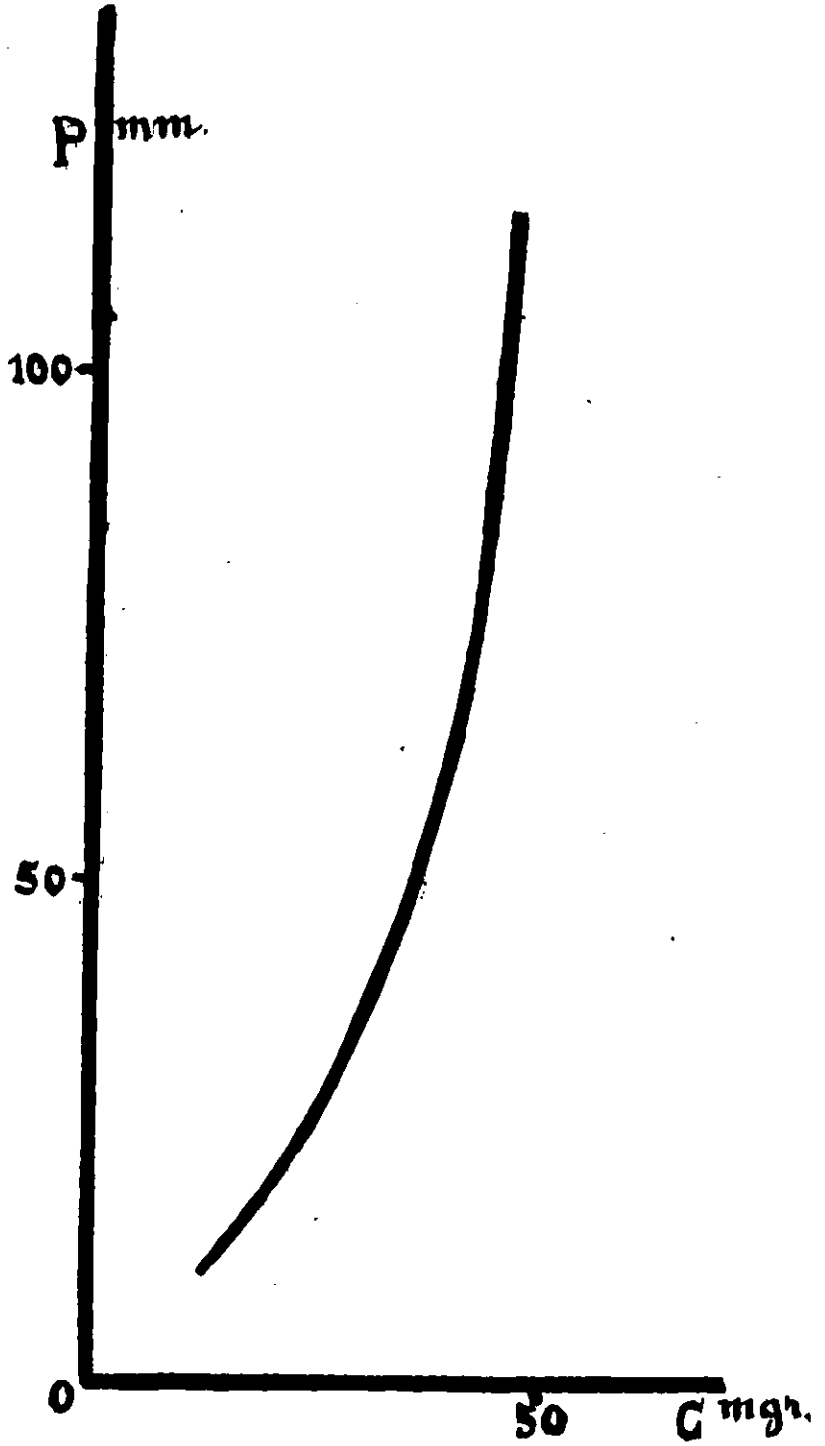


Fig. 2. — Isotherme d'adsorption de l'eau par la silice, à 80°.
P, tension de la vapeur d'eau; C, mgr. d'eau dans 1 gr. de silice.

(1) Absorption de l'iode par les solides. M. Guichard, *Bull. Soc. Chim.*, 1910, t. 7, p. 1017.

Conclusion. — Je me propose d'apporter d'autres mesures relatives à ces phénomènes, mais on peut dire dès maintenant que, dans tous les cas sur lesquels ont porté nos mesures, *les circonstances qui font décroître la quantité de vapeur adsorbée par un solide pulvérulent sont* :

1° *L'élévation de la température d'équilibre ou l'abaissement de la pression d'équilibre. Ces actions étant réversibles*;

2° *La température de cuisson préalable, ou, à température constante, la durée de la cuisson. Ces actions étant irréversibles.*

Il reste à expliquer quelles transformations dans le solide déterminent cette modification irréversible du pouvoir adsorbant.

Divers auteurs ont esquissé des théories dans ce but.

Dans des cas différents de ceux que j'ai étudiés, on peut observer, par élévation de température, une modification dans les relations qui existent entre l'eau et le solide; par exemple, un hydrate défini, avant calcination, est détruit par l'effet de cette calcination, d'où peut résulter un changement dans la nature de la surface et dans son étendue.

On peut aussi, dans d'autres circonstances, invoquer un changement allotropique irréversible, progressif, tel que le passage de l'état amorphe à l'état cristallin.

Le cas de la silice que j'ai choisi à dessein se prête mal à ces explications, car il parait établi que la silice précitée, corps anhydre et amorphe, ne subit pas de commencement de cristallisation aux températures de mes mesures.

Plus simplement, on doit admettre qu'il se produit, en dehors des phénomènes qui viennent d'être indiqués, et, en même temps que ces phénomènes, lorsqu'ils existent, un rapprochement progressif des particules, par attraction et glissement, la résistance au glissement étant diminuée par toute élévation de température; on est ainsi amené à adopter cette proposition que *la diminution de la surface utilisable, sous l'influence de l'élévation de température et sous l'influence du temps est une propriété générale de l'état solide divisé.*

Enfin, la disproportion qu'il y a entre la silice et le nickel, vis-à-vis de l'adsorption de la vapeur d'eau, doit être rapprochée de ce fait que le nickel n'est précisément pas un bon catalyseur d'hydratation ou de déshydratation.

J'espère, en poursuivant des études de ce genre, contribuer à éclaircir le mécanisme de la catalyse qui est considéré, plus souvent sans doute qu'il ne convient, comme lié à des réactions

chimiques successives, alors que l'adsorption purement physique peut jouer un rôle prépondérant.

N° 47. — Sur la détermination des poids moléculaires au moyen de la pression osmotique ; par M. FOIX.

(18.5.1922)

On sait tout l'intérêt qu'il y aurait à pouvoir déterminer les poids moléculaires au moyen de la pression osmotique. Malheureusement la mesure de cette grandeur manque de précision parce qu'il est difficile d'avoir des parois réellement semi-perméables.

Nous avons cherché à mesurer des pressions osmotiques sans employer de pareilles parois.

Nous nous fondons pour cela sur la remarque suivante :

Étant donné un osmomètre *parfait* placé dans une enceinte à température constante, une fois la colonne osmotique établie, il doit y avoir équilibre entre la vapeur et la solution à la partie supérieure de cette colonne osmotique. De même la vapeur et le dissolvant pur au bas de la même colonne sont en équilibre.

Dès lors si dans une enceinte à température constante et au-dessus d'un certain dissolvant, nous plaçons un récipient contenant une solution et si le poids de cette dernière ne varie pas, la distance des surfaces libres des deux liquides sera égale à la hauteur de la colonne osmotique correspondante.

Nous avons essayé de réaliser ces conditions en employant une solution aqueuse de sucre. Le tout, solution et eau distillée, se trouve dans une enceinte en verre dont on maintient la température constante. Nous avons fait en sorte que la hauteur de la solution au-dessus de l'eau pure soit de 30 cm., hauteur un peu supérieure à celle de la colonne osmotique correspondante. Cette hauteur osmostique a été calculée, d'après la concentration de la solution, au moyen de la relation de Van't Hoff ($PV = RT$).

Depuis près d'un mois, l'appareil étant à 16°,6, nous n'avons pas constaté de variation de poids.

La grosse difficulté dans ces sortes d'expériences est de maintenir la température constante pendant très longtemps. Chose absolument nécessaire parce que les échanges se produisent très lentement.

Pour avoir la hauteur osmotique, dans tous les cas, nous nous proposons de construire le diagramme des vitesses d'évaporation

pour un certain nombre de hauteurs adoptées. La hauteur osmotique cherchée correspondra à une vitesse nulle.

Jusqu'à maintenant toute mesure de pareilles vitesses a été illusoire parce que nous n'avons pas été assez maître de la constance de la température. Nous espérons être plus heureux en utilisant, lors des échanges, le léger refroidissement de l'un des deux liquides et le réchauffement correspondant de l'autre. Ces faibles variations de température étant évaluées thermoélectriquement.

N° 48. — Sur la chaleur de combustion de l'acide benzoïque, du sucre de canne et du naphtalène, par M. W. SWIETOSLAWSKI et Mlle H. STARCZEWSKA.

(13.5.1922).

La connaissance des chaleurs de combustion de l'acide benzoïque, du sucre de canne et du naphtalène joue un rôle important dans la thermochimie. On se sert de ces substances pour déterminer la valeur calorifique du système calorimétrique en faisant des combustions dans une bombe.

C'est pourquoi beaucoup d'auteurs se sont adonnés à déterminer très soigneusement dans ces derniers temps les chaleurs de combustion de ces trois substances. Ainsi Em. Fischer et Wrede (1) ont publié en 1905 et 1908 deux mémoires concernant cette question. Ils expriment la chaleur de combustion en joules et proposent définitivement les valeurs suivantes :

$C^6H^5CO^2H$	26475	joules gr./vide
$C^{12}H^{22}O^{11}$	16545	—

La valeur calorifique du système calorimétrique de Fischer a été déterminée par Jaeger et Steinwehr (2) à Charlottenburg par une méthode électrique. Cette grandeur a été exprimée de même en joules.

En 1911, Wrede (3) a renouvelé les mesures et obtint les valeurs suivantes :

$C^6H^5CO^2H$	26466	joules gr. vide
$C^{12}H^{22}O^{11}$	16548	—
$C^{10}H^8$.....	10314	—

(1) Em. Fischer et F. Wrede, *Zeit. phys. Ch.*, 1909, t. 69, p. 218.
(2) W. Jaeger, von Steinwehr, *Ann. Phys.*, 1906, t. 21, p. 23.
(3) F. Wrede, *Zeit. phys. Ch.*, 1911, t. 75, p. 81.

En 1910, W. Roth (1) mesura la valeur calorifique de son calorimètre par la méthode électrique et par combustion des trois substances en question.

En acceptant les valeurs suivantes pour la chaleur de combustion de ces substances

$C^6H^5CO^2H$	6325,4 Cal_{15}
$C^{12}H^{22}O^{11}$	3952,0 —
$C^{10}H^8$	9640,5 —

il obtint une concordance parfaite entre ces différentes mesures.

En effet, voici la valeur calorifique de son calorimètre, déterminée par W. Roth :

Méthode électrique	2623,1
Combustion d'acide benzoïque	2623,4
— de sucre de canne	2623,3
— du naphtalène	2622,5

A peu près en même temps, Fries (2) mesura la chaleur de combustion de l'acide benzoïque en exprimant la valeur calorifique de son calorimètre en calories. La valeur trouvée par Fries fut exprimée par Henning en calories gr./vide à 15° :

$C^6H^5CO^2H$ ..... 6326 Cal_{15} gr./vide

W. Swietoslawski (3) (1914), en vérifiant les constantes des bombes qui étaient en usage au laboratoire thermochimique de Louguinine à Moscou, montra une discordance entre la chaleur de combustion de l'acide benzoïque, déterminée par Em. Fischer et Wrede, et celle qu'il trouva lui-même. La chaleur de combustion de l'acide benzoïque obtenue par Swietoslawski dans une grande série de mesures était la suivante :

$C^6H^5CO^2H$ ..... 6306 Cal_{15} gr./vide

Dans le mémoire cité ci-dessus, publié en collaboration avec M. Popov, W. Swietoslawski proposa d'accepter une seule substance comme étalon dans la thermochimie des composés organiques, en soulignant que ce choix est absolument nécessaire pour éviter la discordance dans les mesures thermochimiques. Pour

(1) W. Roth, *Lieb. Ann.*, 1910, t. 373, p. 249.

(2) Fries, *U. S. Departm. of agricult. Bureau of animal Industry*, 1910, t. 124, p. 29.

(3) W. Swietoslawski et M. Popov, *Journ. Soc. phys. chim. de Russie*, 1914, t. 46, p. 935, 1284, 1293, 1302.

éclaircir la cause de la discordance entre les mesures de Fischer et les siennes propres et pour discuter la question de l'établissement d'un étalon thermochimique, Swietoslawski se rendit en 1914, à Berlin, où il conféra avec les professeurs Em. Fischer et Jaeger.

Voici les questions, qui furent discutées avec ces deux savants (1).:

« 1. Il faut choisir dans la thermochimie des corps organiques un seul composé, dont la chaleur de combustion serait considérée comme étalon. Cet étalon doit servir à déterminer les constantes calorimétriques des bombes.

2. L'acide benzoïque doit être ce corps.

3. La chaleur de combustion de l'acide benzoïque doit être déterminée avec le plus de précision possible et acceptée par une commission internationale des poids et des mesures.

4. La chaleur de combustion de cet étalon doit être déterminée par dea mesures adiabatiques.

5. La chaleur de combustion de l'acide benzoïque doit être exprimée aujourd'hui en calories et non pas en unités absolues, ces dernières ne pouvant pas être déterminées avec la précision exigée.

6. Il devrait être décidé que les constantes des bombes calorimétriques doivent être déterminées à l'aide d'une seule méthode. La seule admissible est celle de la combustion de l'étalon. D'autres méthodes servant à déterminer les constantes calorimétriques pourraient être utilisées uniquement dans le cas où quelque savant trouverait désirable et nécessaire de vérifier la grandeur de la chaleur de combustion de l'acide benzoïque, c'est-à-dire la valeur fondamentale de la thermochimie des composés organiques.

7. Les auteurs des ouvrages concernant la chaleur de combustion des composés organiques devraient indiquer la grandeur de la chaleur de combustion de l'acide benzoïque dont ils se servaient en déterminant la constante de la bombe calorimétrique. Ceci faciliterait, à l'avenir, les corrections relatives dans le cas où cette grandeur fondamentale serait changée et déterminée avec plus de précision.

8. L'on devrait ajouter toujours à toutes les corrections habituelles celle sur la chaleur isothermique de combustion d'étalon. »

La guerre européenne interrompit bientôt les travaux commencés sur ce sujet. Les mesures de la chaleur de combustion

(1) W. Swietoslawki, *Journ. Am. chem. Soc.*, 1917, t. 39, p. 2595

des trois substances dites étaient renouvelées en 1915, par Dickinson (1), dans le Bureau of Standards à Washington. Voici les valeurs obtenues par Dickenson :

$C^6H^5CO^2H$	6323	Cal_{15}	gr./air
—	6318	—	gr./vide
$C^{12}H^{22}O^{11}$	3945	—	gr./air
—	3943	—	gr./vide
$C^{10}H^8$	9612	—	gr./air
—	9603	—	gr./vide

Ces données permettent de voir qu'il existe une discordance remarquable entre la chaleur de combustion de l'acide benzoïque obtenue par Dickinson et celle qui fut trouvée par Swietoslawski.

C'est pourquoi ce dernier auteur entreprit une nouvelle recherche publiée (2) en 1917. Précisément il détermina dans trois séries de mesures la chaleur de combustion du naphtalène et obtiut en moyenne la valeur :

$C^{10}H^8$ ..... 9613 Cal. gr./air

qui est en complet accord avec la valeur trouvée par M. Dickinson. Il restait donc à expliquer la cause du désaccord entre les mesures de la chaleur de combustion de l'acide benzoïque. Cette discordance ne pouvait être expliquée par les erreurs produites dans les déterminations de la valeur calorifique du calorimètre, non plus que par la différence de l'échelle thermométrique. La seule cause de la discordance consisterait donc dans la différence chimique des échantillons d'acide benzoïque, qui étaient examinés.

En effet, en analysant les rapports α_1, α_2, α_3, obtenus par division des valeurs de la chaleur de combustion de nos substances examinées par un seul auteur :

$$\frac{C^{10}H^8}{C^6H^5CO^2H} = \alpha_1 \qquad \frac{C^6H^5CO^2H}{C^{12}H^{22}O^{11}} = \alpha_2 \qquad \frac{C^{10}H^8}{C^{12}H^{22}O^{11}} = \alpha_3$$

nous obtenons une concordance très remarquable uniquement pour le dernier rapport :

	α_3.	Δ %.
Wrede	2,43689	100
Stohmann	2,43439	— 0,10
Dickinson	2,43650	— 0,02

(1) Dickinson, *Bull. Bur. of Standarts*, 1915, t. 11, p. 190.
(2) *Loc. cit.*

En même temps les rapports α_1 et α_2 montrent une discordance importante (0,2 0/0) entre les données de Dickinson et celles obtenues par différents auteurs européens. Ainsi on trouva les valeurs et les déviations suivantes :

	α_1.	Δ %.	α_2.	Δ %.
Wrede	1,5233	100	1,5997	100
Stohmann	1,5229	— 0,03	1,5985	— 0,08
Swietoslawski	1,5232	— 0,01	—	—
Dickinson	1,5202	— 0,21	1,6028	+ 0,20

On peut ajouter à ces rapports ceux qui ont été obtenus par division des données prises par Roth dans ses recherches.

En effet, nous avons :

	Δ %.
$\alpha_1 = 1,5241$	+ 0,05
$\alpha_2 = 1,6006$	+ 0,05
$\alpha_3 = 2,4394$	+ 0,10

De même, on doit ajouter aussi les rapports obtenus dans le dernier temps par les savants américains Th. W. Richards et Davis (1) (1920).

	Δ %.
$\alpha_1 = 1,5216$	+ 0,11
$\alpha_2 = 1,6033$	+ 0,23
$\alpha_3 = 2,4396$	+ 0,11

On voit que la discordance entre les mesures obtenues par les différents auteurs est encore bien remarquable. Elle surpasse l'erreur moyenne de $\pm$ 0,05 0/0, ou même de $\pm$ 0,10 0/0 des mesures contemporaines faites par la méthode de la bombe calorimétrique.

Les circonstances nous engagèrent à renouveler à Varsovie les recherches commencées auparavant à Moscou. On devrait même ajouter qu'une vérification nouvelle de la chaleur de combustion des trois substances devient maintenant bien actuelle, vu que la « Conférence Internationale de la chimie pure et appliquée » créa à Rome en 1920 une sous-commission ayant pour but le choix d'une substance précise comme étalon thermochimique, et que la dite sous-commission commença ses travaux en 1921 à Bruxelles, ayant discuté l'avant-projet présenté par la Société chimique de Pologne.

(1) Th. W. Richards, Davis, *Journ. Am. chem. Soc.*, 1920, t. 42, p. 1599.

Indépendamment de l'initiative prise par la Conférence, F. Henning (1) publia une note de la part de l'institution : « Physikalische Technische Reichsanstalt », où il analyse les données obtenues par différents auteurs pour la chaleur de combustion des trois substances.

En conséquence, F. Henning propose d'accepter les valeurs moyennes suivantes :

$C^{10}H^8$.....	9617	Cal_{15} gr./vide	c'est-à-dire	9626	Cal_{15} gr./air
$C^6H^5CO^2H$	6320	—	—	6325	—
$C^{12}H^{22}O^{11}$.....	3949	—	—	3951	—

En calculant ici les rapports $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$, nous obtenons : $\alpha_1 = 1,5217$; $\alpha_2 = 1,6004$; $\alpha_3 = 2,4353$.

En comparant tous les rapports, nous obtenons le tableau suivant :

	α_1.	α_2.	α_3.
Stohmann	1,5229	1,5985	2,4344
Wrede	1,5233	1,5997	2,4369
Roth	1,5241	1,6006	2,4394
Swietoslawski.....	1,5232	»	»
Dickinson.....	1,5202	1,6020	2,4365
Richards	1,5216	1,6033	2,4326
Jessy (2).....	»	1,6015	»
Henning.....	1,5217	1,6004	2,4353

Ce tableau nous montre que la discordance entre les rapports α_1, α_2, α_3, obtenus suivant les données des différents auteurs, est bien remarquable. Pour rendre cette comparaison bien plus évidente, nous mettons en regard les différences $\Delta\alpha_1$ 0/0, $\Delta\alpha_2$ 0/0, $\Delta\alpha_3$ 0/0, en prenant chaque fois les valeurs minima pour 100.

	$\Delta\alpha_1$ %.	$\Delta\alpha_2$ %.	$\Delta\alpha_3$ %.
Wrede	+ 0,20	100	+ 0,07
Roth.....	+ 0,26	+ 0,08	+ 0,17
Swietoslawski	+ 0,20	»	»
Dickinson	100	+ 0,19	+ 0,05
Richards	+ 0,09	+ 0,22	+ 0,18
Jessy	»	+ 0,11	»
Henning	+ 0,10	+ 0,04	100

(1) F. Henning, *Zeit. phys. Ch.*, 1921, t. 97, p. 465.
(2) R. Jesse, *Journ. Am. chem. Soc.*, 1912, t. 34, p. 1337.

Les données citées ci-dessus montrent que la valeur relative de la chaleur de combustion des trois substances n'est pas encore connue avec l'exactitude nécessaire. Il fallait donc renouveler les recherches dans cette direction.

Presque le même jour, où nous entreprimes nos recherches, nous avons reçu une lettre de M. Verkade, de Rotterdam, nous informant qu'il avait obtenu dans ces mesures le rapport $\frac{C^{10}H^8}{C^6H^5CO^2H} = 1,5204$, c'est-à-dire, le rapport de M. Dickinson.

M. Verkade après sa visite à Varsovie, en juin 1921, fut bien aimable de nous envoyer deux échantillons de son acide.

D'autre part nous avons soigneusement purifié nos propres échantillons de naphtalène (par sublimation répétée), de sucre de canne (cristallisation fractionnée dans un mélange d'eau et d'alcool), et d'acide benzoïque. Ce dernier fut préparé par trois méthodes. L'un des échantillons fut distillé dans le vide et cristallisé dans l'eau en présence d'une petite quantité de NaOH et cristallisé encore une fois dans l'eau ; le second, après la distillation, fut cristallisé seulement dans l'eau ; le troisième fut purifié seulement par plusieurs cristallisations dans l'eau.

Tous les échantillons ne renfermaient pas d'halogène (réaction de Beilstein). Nous devons remarquer, de même, que les tablettes et les aiguilles qui s'obtiennent par cristallisation de l'acide benzoïque appartiennent, suivant une recherche entreprise par M. le professeur T. Wojno, à un seul système cristallographique : monoclinique.

Les échantillons purifiés dans notre laboratoire, ainsi que les deux échantillons d'acide benzoïque reçus de M. Verkade étaient soigneusement séchés sur P^2O^5.

Nos mesures étaient faites dans deux calorimètres différents : ordinaire et adiabatique. Ce dernier était d'une construction nouvelle décrite par W. Swietoslawski (1) dans son mémoire précédent (1). Puisque nos recherches avaient pour but la détermination de la chaleur relative de combustion, nous n'avons pas fait de mesures adiabatiques, mais nous avons maintenu la température constante du manteau égale à la température finale du calorimètre.

En faisant les combustions, nous avons toujours placé la pastille de la substance examinée dans un petit sac de collodion, pesant à peu près 0,0090 à $0^{gr},0100$ et nous avons allumé la subs-

(1) W. Swietoslawski, *Roczniki Chem.*, 1922, t. 1, p. 157; *Journ. Am. chem. Soc.*. 1921, t. 43, p. 875.

tance en nous servant d'un mince fil de fer, dont le poids ne surpassait pas 0gr,0090. Toute la correction Σp varie entre 30-40 cal. Le poids de la substance était calculé de manière à ce que la quantité de la chaleur dégagée fut égale à 8500-9000 cal. Les poids de l'eau et des autres parties du calorimètre restaient toujours constants.

Pour calculer l'accroissement de la température du calorimètre Δt par 1 gr. (pesé dans l'air), nous ajoutâmes au poids de la substance la quantité $a = \frac{\Sigma p}{A}$, qui puisse dégager la chaleur Σp, égale à la somme de toutes les corrections calorimétriques, et en première ligne de la chaleur dégagée par la combustion du collodion (2550 cal. gr. /air), du fil de fer (1600 cal. gr./air) et de l'acide azotique formé dans la bombe. C'est-à-dire que la valeur cherchée était égale à : $\Delta t = \frac{t_n - t_o + \Sigma r}{a + \Sigma p/A}$ où A correspond à la chaleur de combustion d'un gramme de la substance examinée. Puisquela valeur $\frac{\Sigma p}{A}$ est petite, et varie entre 0gr,0130 (sucre de canne) et 0gr,0034 (naphtalène), on n'observe aucun changement appréciable de la grandeur Δt, si on se sert de deux valeurs quelconques de la chaleur de combustion précitée.

Dans nos calculs nous avons pris toujours les valeurs de M. Dickinson.

I. *Calorimètre ordinaire.*

Echantillons du naphtalène et du sucre de canne purifiés par nous. Acide benzoïque envoyé par le prof. M. Verkade.

Δt par gramme pesé dans l'air.

Naphtalène.	Acide benzoïque.	Sucre de canne.
4,0188°	2,6431°	1,6495°
4,0170	2,6443	1,6490
4,0197	»	1,6502
4,0185 ± 0,03 %	2,6437 ± 0,03 %	1,6496 ± 0,04 %

D'où l'on trouve les rapports :

$$\frac{C^{10}H^8}{C^6H^5CO^2H} = 1,5200 \qquad \frac{C^6H^5CO^2H}{C^{12}H^{22}O^{11}} = 1,6026 \qquad \frac{C^{10}H^8}{C^{12}H^{22}O^{11}} = 2,4361$$

II. *Calorimètre adiabatique.*

Température du manteau restant constant (t_n = const.)

Naphtalène préparé par nous.		Acide benzoïque préparé par nous.
4,6161°	I	3,0351°
4,6159	I	3,0349
4,6146	II	3,0356
4,6132	II	3,0353
4,6138		3,0352 ± 0,02 %
4,6131		
4,6134		Deux échantillons reçus de M. Verkade.
4,6150		3,0354°
4,6133		3,0345
4,6161		3,0375
4,6145 ± 0,03 %		3,0337
		3,0353 ± 0,05 %

Ainsi les rapports cherchés sont égaux :

$$\frac{4,6145}{3,0352} = 1,5203 \qquad \frac{4,6145}{3,0353} = 1,5203$$

où en moyenne (1,5200; 1,5203; 1,5203) $\dfrac{C^{10}H^8}{C^6H^5CO^2H} = 1,5202$

En comparant les rapports calculés d'après les données de M. Dickinson avec ceux obtenus par M. Verkade, et par nous, nous avons :

	$\frac{C^{10}H^8}{C^6H^5CO^2H}$	$\frac{C^6H^5CO^2H}{C^{12}H^{22}O^{11}}$	$\frac{C^{10}H^8}{C^{12}H^{22}O^{11}}$
Dickinson	1,5202	1,6028	2,4365
Verkade	1,5204	»	»
Swietoslawski et Starczewska	1,5202	1,6026	2,4361
En moyenne	1,5203	1,6027	2,4363

Cette concordance prouve que tous les échantillons dont se servit M. Dickinson dans ses expériences étaient de la même pureté que ceux de M. Verkade et les nôtres.

Il est clair que la chaleur de combustion de chacune des trois substances résulterait d'elle-même, si la chaleur de combustion d'une seule d'elles était connue.

Mais MM. Dickinson et Swietoslawski obtinrent une concordance

parfaite dans la détermination de la chaleur de combustion du naphtalène (chaleur spécifique de l'eau $c_{20} = 0,9989$) :

Dickinson.....	9612	Cal_{15} gr./air	9603	Cal_{15} gr./vide
Swietoslawski.....	9613	—	9604	—
En moyenne	9612		9603	

Dès lors on calcule les deux valeurs restantes :

Acide benzoïque.....	6323	Cal_{15} gr./air	6318	Cal_{15} gr./vide
Sucre de canne.....	3045		3943	

qui sont les mêmes qui étaient obtenues dans les mesures de M. Dickinson.

Il nous reste encore à ajouter quelques remarques concernant la question de l'établissement d'un étalon dans la thermochimie des composés organiques. Il nous semble que l'acide benzoïque est la seule substance qui peut être choisie comme étalon. En effet, le sucre de canne est une substance hygroscopique, difficile à obtenir à l'état de pureté parfaite et aussi difficile à presser en pastilles. Le naphtalène est une substance, qui pourrait être choisie comme étalon, mais la combustion du naphtalène exige des précautions particulières pour éviter la sublimation dans la bombe pendant la combustion.

Nous avons trouvé, dans nos expériences, que l'acide benzoïque *ne sublime pas sensiblement même après être resté 24 heures clos* dans un espace 4 fois plus grand que celui de la bombe. Cette expérience était faite pour écarter l'objection faite à cet égard pendant la Conférence internationale de la chimie pure et appliquée à Bruxelles (1921). De même l'hygroscopicité de l'acide benzoïque est imperceptible.

Une pastille de $0^{gr},8477$ placée dans un dessiccateur contenant de la vapeur saturée à 15° a montré après 24 heures un accroissement de son poids égal à $0^{gr},0010$. La première demi-heure elle accrut son poids de $0^{gr},0003$. Il est clair qu'une pareille hygroscopicité n'empêche pas d'obtenir de bons résultats de combustions.

Pourtant la question reste ouverte ; d'où vient la discordance entre les différentes mesures précitées. Il est donc évident que les échantillons obtenus par Swietoslawski et Popov, par cristallisation de l'eau, contenaient des impuretés, puisqu'ils obtinrent une diminution de la chaleur de combustion de 0,2 0/0. Une dimi-

nution de la chaleur de combustion de l'acide benzoïque advint aussi dans les mesures de MM. Fischer et Wrede, et de Roth.

C'est pourquoi il est nécessaire d'entreprendre une recherche spéciale sur les différentes méthodes de purification des échantillons divers de l'acide benzoïque. Certaines recherches sur cette matière sont entreprises dernièrement dans notre laboratoire.

Néanmoins *la difficulté de la purification de l'acide benzoïque ne semble pas être plus grande que celle de quelconque autre substance organique.* Les recherches précédentes et même les fautes commises jusqu'à présent vont peut-être contribuer à ce que la purification des échantillons d'acide benzoïque soit soumise à un contrôle plus parfait.

Il nous reste enfin à ajouter quelques remarques concernant les mesures électriques faites par Jaeger et Steinwehr ayant pour but la détermination de la valeur calorifique du calorimètre de Em. Fischer.

Il nous semble de plus en plus probable que la constante du calorimètre obtenue par ces auteurs est trop haute, d'où vient que les valeurs de la chaleur de combustion données par Em. Fischer et Wrede sont de même trop hautes. W. Swietoslawski fit remarquer cette circonstance à M. Fischer et à M. Jaeger pendant son séjour à Berlin (1914).

En effet, si nous divisons les valeurs données par Wrede (1911), ou par Fischer et Wrede (1908) exprimées en joules, par celles que donne Dickinson et qui coïncident complètement avec les résultats de nos nouvelles recherches, nous devons obtenir toujours la même valeur de l'équivalent mécanique de la chaleur. Pourtant nous obtenons :

$$\text{(Wrede)} \quad \frac{40314}{9603} = 4,198 \qquad \frac{26466}{6318} = 4,189 \qquad \frac{16548}{3943} = 4,197$$

$$\text{(Fischer et Wrede)} \quad \frac{26175}{6318} = 4,190 \qquad \frac{16545}{3943} = 4,196$$

On voit donc qu'on obtient toujours des valeurs plus hautes que celle qui peut être acceptée comme la plus probable (4,181 (20°) suivant les auteurs américains, ou 4,184 suivant Jaeger et Steinwehr). Ce désaccord a une grande importance. Il démontre que la méthode électrique de mesure employée par Jaeger et Steinwehr pour la détermination de la valeur calorifique du calorimètre est moins exacte que les différentes méthodes calorimétriques permettant d'exprimer la constante du calorimètre en calories. C'est pourquoi il nous semble que la chaleur de combustion des composés orga-

niques et des combustibles doit être exprimée pour le moment en calories et non en joules.

Résumé.

1. On a cité les valeurs des chaleurs de combustion de l'acide benzoïque, du sucre de canne et du naphtalène trouvées dernièrement par différents auteurs ainsi que les rapports calculés par division de ces valeurs l'une par l'autre. Or, il en résulte qu'on n'a pas obtenu jusqu'à présent de concordance parfaite de ces rapports; les échantillons examinés n'étant évidemment pas identiques.

2. Ont été déterminés dans deux séries de mesures les accroissements de la température du calorimètre produits par combustion d'un gramme de chacune de ces substances. De là, on a calculé les dits rapports et on a trouvé une concordance parfaite avec les rapports obtenus des données de Dickinson. Le rapport $\frac{C^{10}H^8}{C^6H^5CO^2H}$ coïncide aussi avec celui de Verkade.

3. La comparaison des données de Em. Fischer et Wrede avec celles de Dickinson démontre que les mesures électriques de la constante du calorimètre de Fischer, faites par MM. Jaeger et Steinwehr, donnèrent des résultats trop hauts.

4. La valeur la plus vraisemblable de la chaleur de combustion de l'acide benzoïque est : 6323 cal_{15} gr./air, ou 6318 cal_{15} gr./vide.

Comme résultat de ces recherches, la résolution proposée par W. Swietoslawski à la Conférence Internationale de la Chimie en 1921, à Bruxelles, fut formulée de la manière suivante :

I. L'acide benzoïque doit être choisi comme étalon thermique pour déterminer la valeur calorifique de la bombe et de tout le système calorimétrique utilisé pour mesurer la chaleur de combustion des corps organiques et des combustibles;

II. Les bureaux de mesures et toutes les institutions analogues doivent être pourvus d'une quantité suffisante d'acide benzoïque garanti pur;

III. La valeur calorifique de tout le système calorimétrique doit être déterminée d'après l'équation simplifiée :

$$K = \frac{aA + bB + cC}{\Delta t + \Sigma v}$$

où les symboles signifient : *K*, la valeur calorifique recherchée de l'ensemble du système calorimétrique : bombe, eau, etc. ; *a*, la

quantité d'acide benzoïque exprimée en gramme et pesée dans l'air; A, 8323 cal_{15} gr./air (ou 6318 cal_{15} gr./vide), la chaleur de combustion d'un gramme d'acide benzoïque (v = const.) ; b, la quantité de collodion, de fer ou de fil de coton dont on se sert pour allumer la substance ; B, la chaleur de combustion produite par le collodion (le fer ou le fil de coton) ; c, la quantité d'acide azotique formée dans la bombe ; C, la chaleur de formation de 1 gramme d'acide azotique ; Δt, l'augmentation de la température, notée directement sur le thermomètre ; $\Delta t = t_n - t_o$; Σv, la correction de radiation du calorimètre pendant le procédé calorimétrique. La valeur de cette correction peut être calculée suivant une équation quelconque, à la condition que cette formule soit employée dans toutes les mesures ultérieures ;

IV. Il est à recommander aux auteurs qui publient des données concernant la chaleur de combustion des substances organiques ou des combustibles, qu'ils indiquent la chaleur de combustion de l'acide benzoïque utilisé dans la détermination de la chaleur calorifique de leurs systèmes calorimétriques ;

V. La Conférence n'établit ni la valeur de la chaleur de combustion des substances auxiliaires (du collodion, du fer ou du fil de coton), ni celle de la chaleur de formation de l'acide azotique, en engageant toutefois les auteurs à observer autant que possible des corrections constantes b, B, c, C, dans leurs mesures. L'équation simplifiée est acceptée en supposant aussi que toutes les conditions de l'expérience restent invariables.

Addition.

L'épreuve de ce mémoire était déjà composée lorsque la Conférence Internationale de la Chimie pure et appliquée de 1922 termina ses travaux à Lyon. Une Commission spéciale constituée par MM. Matignon, Scarpa, Schläpfer, Swarts, Swietoslawski et Verkade a discuté l'avant-projet relatif au choix d'un étalon thermochimique. La Conférence a adopté la résolution suivante :

1. L'acide benzoïque est adopté comme étalon thermochimique pour déterminer la capacité thermique des appareils calorimétriques utilisés pour mesurer la chaleur de combustion des corps organiques et des combustibles.

2. L'acide benzoïque servant à l'étalonnage est fourni par le Bureau de l'Institut international d'étalons physico-chimiques (Bruxelles, Université, rue des Sols). Il est préparé actuellement par le Bureau of Standards de Washington.

3. On adoptera provisoirement pour la chaleur de combustion d'un gramme d'acide benzoïque (pesé dans l'air) la valeur de 6324 cal.$_{15}$, c'est-à-dire 6319 cal.$_{15}$ par gramme (vide).

4. Il est à recommander aux auteurs qui publient des données concernant la chaleur de combustion de substances organiques ou de combustibles d'indiquer toujours la valeur adoptée par eux pour la chaleur de combustion de l'acide benzoïque ayant servi à l'étalonnage de l'appareil calorimétrique.

La Commission émet le vœu que la valeur de l'équivalent mécanique de la chaleur soit déterminée avec une précision telle, que les chaleurs de combustion de substances organiques ou de combustibles établies en calories puissent être exprimées en unités absolues ou réciproquement.

N° 49. — Sur un nouveau genre de racémique actif; par M. Ph. LANDRIEU.

(26.5.1922).

Parmi les complexes moléculaires doubles existant à l'état cristallisé, les racémiques forment un groupe bien distinct.

Dans les racémiques, les constituants ont de très grandes analogies, puisqu'ils présentent la symétrie spéculaire, alors que dans les combinaisons doubles ordinaires les constituants présentent des différences beaucoup plus grandes, et c'est sans doute pour cette raison que, pendant longtemps, on a fait aux racémiques une place à part, à l'écart des combinaisons doubles.

Et cependant ce n'est que lorsqu'on a appliqué à l'étude des racémiques les procédés d'investigation employés dans l'étude des combinaisons doubles, — en particulier dans l'étude des sels doubles et des cristaux mixtes, — que l'on est arrivé à une meilleure connaissance de leur structure.

Les travaux de Kipping et Pope (1), de B. Roozeboom (2) et de ses élèves Adriani (3), Kenrick (4), etc., qui étudièrent les courbes de fusion et de solubilité des mélanges d'antipodes optiques par les procédés graphiques qui avaient servi à l'étude des sels et des combinaisons doubles, firent rentrer les racémiques dans les deux

(1) Kipping et Pope, *Journ. Chem. Soc.*, 1897, t. 71, p. 989 et 1899, t. 75, p. 42.

(2) B. Roozeboom, *Zeit. f. physik. Chem.*, 1899, t. 28, p. 494.

(3) J. Adriani, *Zeit. f. physik. Chem.*, 1900, t. 33, p. 453.

(4) Kenrick, *D. ch. G.*, 1897, t, 30, p. 1749.

grandes classes entre lesquelles se partagent les complexes moléculaires doubles, les racémiques vrais correspondant aux véritables combinaisons doubles en proportions moléculaires, les pseudo-racémiques correspondant aux cristaux mixtes, c'est-à-dire aux combinaisons en proportions variables de constituants isomorphes.

Ainsi s'est affirmée l'analogie entre les combinaisons doubles et les racémiques qui doivent être regardés maintenant comme ne formant plus qu'un cas particulier dans un ensemble plus vaste, cas particulier qui est caractérisé par ce fait que les racémiques sont des combinaisons doubles ou des cristaux mixtes formés de constituants énantiomorphes.

Les connaissances récentes que nous avons acquises sur la constitution des cristaux nous expliquent la facilité avec laquelle peuvent se former des combinaisons doubles ou des cristaux mixtes à partir de molécules antipodes, grâce à la très grande analogie des ions ou des molécules qui prennent place aux nœuds du réseau cristallin.

Cette analogie est la plus complète qui puisse exister entre des molécules non parfaitement semblables, et le réseau cristallin doit pouvoir se former à partir de ces molécules très analogues presque aussi facilement qu'à partir de molécules identiques.

L'étroite parenté qui unit les racémiques aux combinaisons doubles et aux cristaux mixtes nous fait, en outre, comprendre comment peuvent se produire des combinaisons très voisines des racémiques, mais où les constituants ne sont pas exactement des antipodes optiques. Telles sont les combinaisons de la tartramide droite avec la malamide gauche, du *d*-bitartrate d'ammoniaque avec le *l*-bimalate d'ammoniaque, combinaisons obtenues par Pasteur en 1853 (1). Plus récemment, M. Delépine (2), dans une série de beaux travaux, a obtenu la combinaison des chlorocamphresulfonates de Ca lévogyre ou dextrogyre avec les bromocamphresulfonates de Ca de rotation inverse, combinaison pouvant exister à l'état pur ou diluée dans les racémiques chloro ou bromo.

M. Delépine a proposé le nom de « racémiques actifs » pour ces combinaisons doubles ayant une action sur la lumière polarisée, parce qu'elles sont formées d'inverses optiques de compositions différentes et doués de pouvoirs rotatoires différents en valeur absolue, mais si l'existence de telles combinaisons confirme la

(1) Pasteur, *Ann. Chim. Phys.*, 1853, t. 38, p. 460.
(2) Delépine, *Bull. Soc. Chim.*, 1921, t. 29, p. 656.

conception que les racémiques sont assimilables à de simples combinaisons doubles ou à des cristaux mixtes, une question de première importance reste encore à résoudre : Est-il nécessaire pour que se forment les combinaisons semblables à celles qui donnent naissance aux racémiques neutres ou actifs que les constituants soient doués de pouvoir rotatoire inverse?

Pasteur avait en 1853 obtenu la combinaison de la tartramide gauche avec la malamide gauche, mais en petits cristaux difficiles à déterminer. D'autre part, il n'avait pu obtenir de combinaison entre le bitartrate et le bimalate gauches d'ammoniaque. Depuis cette époque, il n'a été fait que très peu d'essais dans ce sens.

Il serait pourtant du plus grand intérêt de savoir si les combinaisons doubles qui donnent naissance aux racémiques sont dues à une action particulière, à une sorte d'attraction spéciale de molécules ou d'ions contenant un ou plusieurs carbones asymétriques et présentant l'un par rapport à l'autre la symétrie spéculaire, ou si ces combinaisons sont seulement facilitées par la très grande analogie de ces molécules ou de ces ions.

Pour apporter quelque lumière dans cette question encore obscure, nous avons cherché à obtenir la combinaison d'une molécule douée de pouvoir rotatoire avec une molécule de constitution très voisine mais sans action sur la lumière polarisée.

Nous avons cherché s'il était possible de combiner l'acide tartrique droit avec l'acide tartrique inactif par nature.

Il nous apparaissait que l'existence d'une telle combinaison permettrait de conclure que les combinaisons racémiques ne sont pas dues à une action spéciale, à une attraction des antipodes optiques l'un pour l'autre.

Or, nous avons pu réaliser avec la plus grande facilité la combinaison de l'acide tartrique droit avec l'acide tartrique inactif.

Il se forme ainsi de très beaux cristaux formés d'une molécule d'acide droit, d'une molécule d'acide inactif par nature et de deux molécules d'eau de cristallisation.

On obtient, en ce cas, un racémique actif d'un nouveau genre dont le pouvoir rotatoire est égal à la moitié du pouvoir rotatoire de l'acide actif.

Il était en outre d'un grand intérêt de s'assurer que l'on était bien en présence d'une combinaison double analogue à un racémique vrai et non pas en présence de cristaux mixtes d'acide droit et d'acide inactif. Pasteur, en 1856 (1), en étudiant les sulfa-

(1) Pasteur, *C. R.*, 1856, t. **42**, p. 1259.

mylates de baryum avait obteau une combinaison de sulfamylate actif avec le sulfamylate inactif, mais il semble bien qu'il ait obtenu des cristaux mixtes de composition variable et non pas une véritable combinaison double.

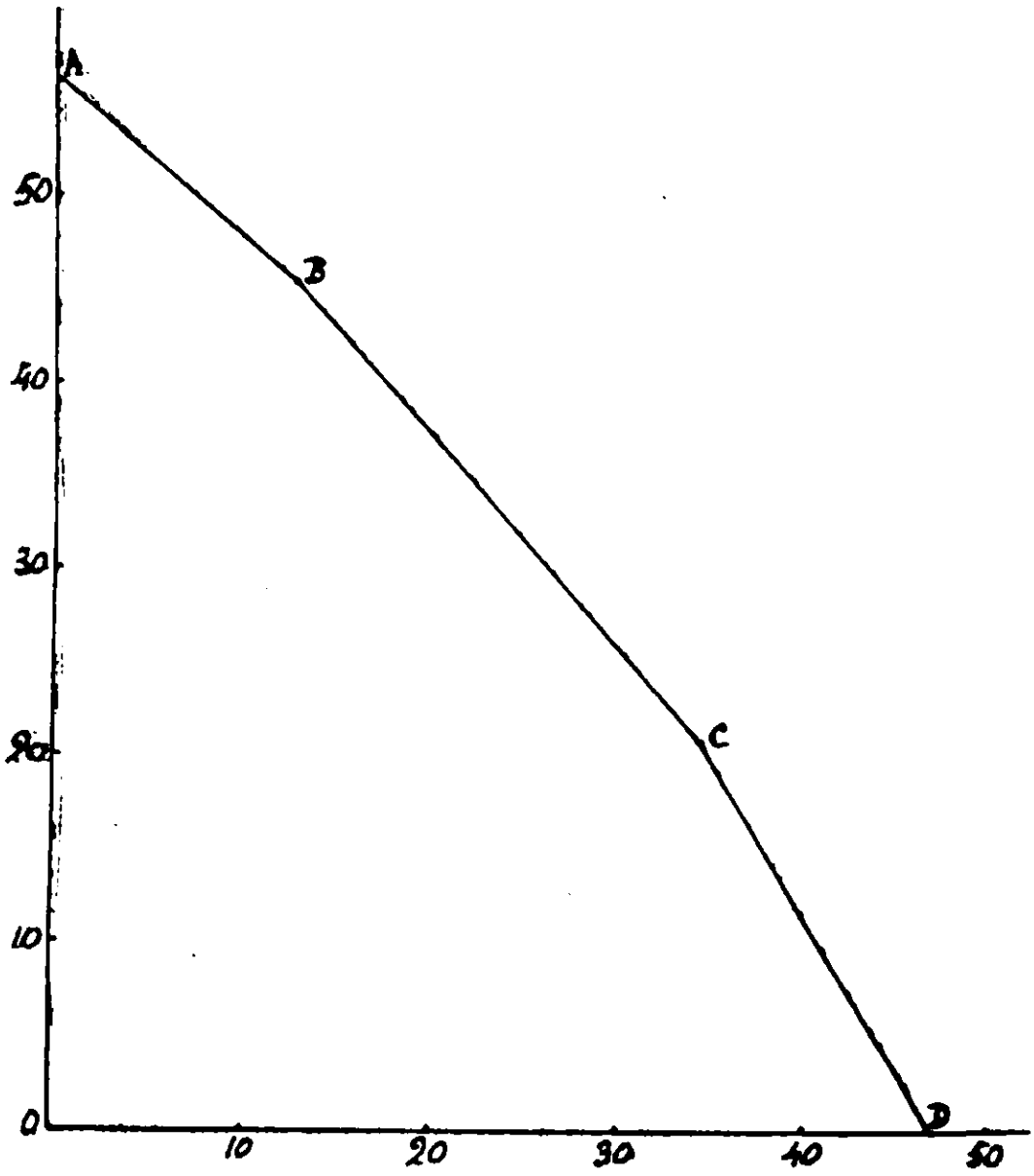


Fig. 1.

Pour nous assurer que nous étions en présence d'une véritable combinaison double, nous avons tracé la courbe isotherme représentant les compositions variables des eaux-mères en équilibre avec les différentes phases solides dans le système formé des trois constituants acide tartrique droit, acide tartrique inactif et eau à la température de 13°,5.

Sur deux axes rectangulaires, nous avons porté en abscisses le

poids de l'acide inactif et en ordonnée le poids de l'acide droit contenus dans 100 grammes d'eau-mère.

Nous avons ainsi obtenu la courbe représentée par la figure 1. Elle part de la solubilité de l'acide tartrique droit pour aboutir à la solubilité de l'acide tartrique inactif.

Le long de la courbe AB, les eaux-mères sont en équilibre avec l'acide droit pur, le long de CD avec l'acide inactif pur, le long BC avec la combinaison double acide inactif, acide droit $+ 2H^2O$, qui se comporte bien comme une phase unique.

Les points B et C ont été très nettement déterminés. On est parti pour chacun d'eux de deux solutions de composition différente qui ont donné après précipitation deux eaux-mères de composition identique. B et C sont donc bien deux points de transition.

Les compositions des eaux-mères aux points A B C D ont été trouvées les suivantes :

	T 13°,5. Poids d'acide tartrique droit et d'acide tartrique inactif dans 100 gr. d'eau mère.	
	Acide tartrique droit.	Acide tartrique inactif.
A	56,2	0
B	45,5	12,5
C	21,0	34,5
D	0	47,3

Les cristaux qui se précipitent suivant la courbe BC avaient très régulièrement la même composition, quelle que soit la composition des eaux-mères avec lesquelles ils étaient en équilibre.

On est donc bien en présence d'une combinaison double.

Il est à remarquer qu'on obtiendrait une courbe semblable en partant de l'acide tartrique gauche et de l'acide tartrique inactif.

On peut conclure, en outre, que les deux combinaisons d'acide droit et d'acide inactif, d'acide gauche et d'acide inactif se combineront à leur tour pour donner une combinaison triple qui peut être considérée comme une combinaison d'acide racémique et d'acide inactif.

On retomberait en ce cas sur les combinaisons étudiées par M. Leroux (1) et qui étaient formées d'un racémique *trans* avec un inactif *cis*, racémique *trans* qui n'avait pas été dédoublé.

La formation d'une combinaison moléculaire double entre un acide droit et un acide inactif conduit à penser qu'il n'est pas

(1) Leroux, *C. R.*, 1909, t. **148**, p. 931; *Ann. Chim. Phys.*, 1910, t. **21**, p. 536.

nécessaire pour que les molécules s'unissent qu'elles soient douées de pouvoirs rotatoires inverses.

Mais la présence d'un carbone asymétrique est-elle nécessaire, comme le pense M. Leroux, pour que de telles combinaisons doubles se produisent; il reste encore une certaine incertitude sur ce point, incertitude qui, nous l'espérons, pourra être dissipée par de nouvelles expériences.

(Laboratoire de Chimie organique du collège de France.)

N° 50. — Antioxydants et antioxygénes, par MM. A. SEYEWETZ et P. SISLEY.

(24.5.1922).

En étudiant les conditions dans lesquelles l'acroléine s'altère à l'air, MM. Ch. Moureu et Ch. Dufraisse ont constaté que l'addition, à cette substance, de très petites quantités de certains réducteurs permettait d'éviter son oxydation et d'assurer ainsi sa conservation.

Ces auteurs ont observé que les corps susceptibles d'empêcher la fixation de l'oxygène libre de l'air par l'acroléine étaient principalement les diphénols et ils ont donné à ces composés le nom d'*antioxygènes*; ils ont, en outre, montré que cette curieuse action pouvait être appliquée aux substances oxydables les plus diverses. Les expériences de MM. Moureu et Dufraisse ont fait l'objet d'un important mémoire à l'Académie des Sciences (1) et ont ensuite été publiées ou analysées par la plupart des périodiques scientifiques.

Tout en constatant le grand intérêt des faits mis en lumière par ces expérimentateurs, il y a lieu de regretter qu'ils aient omis de faire état des investigations poursuivies antérieurement sur le même sujet par d'autres chimistes.

Bigelow (2) indiqua, en 1898, dans une étude très documentée l'influence de diverses substances organiques sur les solutions de sulfite de soude pour empêcher leur oxydation à l'air.

Il signala notamment l'action préservatrice à doses très faibles des divers alcools mono et polyatomiques suivants : alcool buty-

(1) Ch. Moureu et Ch. Dufraisse. Sur l'antioxydation : les antioxygènes. *C. R*, 1920, p. 258-264.

(2) S. L. Bigelow. Katalytische Wirkungen auf die Geschwindigkeit der Oxydation des Natriumsulfits durch den Sauerstoff der Luft, *Zeit. f. physik. Chem.*, 1898, p. 493-532.

lique secondaire et isobutylique, alcool allylique, mannite, glycérine, alcool benzylique, qui est plus actif que les alcools de la série grasse. Il indiqua également l'action préservatrice faible des aldéhydes dont la plus active, l'aldéhyde benzylique, appartient aussi à la série aromatique.

Il signala enfin la faible action du phénol, constata l'inactivité complète des crésols mais n'expérimenta pas les composés phénoliques réducteurs tels que les polyphénols ou les amidophénols.

Quelques années plus tard, Titoff a cherché à expliquer ces phénomènes (1) en considérant que l'oxydation du sulfite de sodium est sous la dépendance d'une catalyse positive que des traces de cuivre, par exemple, permettent de réaliser d'une façon extrêmement intense; les corps retardateurs de l'oxydation seraient des catalyseurs négatifs qui auraient pour effet de contrebalancer l'action des catalyseurs positifs.

Les investigations précitées ont porté seulement sur la conservation des solutions sulfitiques et les substances protectrices essayées ont été limitées aux alcools, aldéhydes, monamines, monophénols et à quelques autres corps dont les propriétés antioxydantes sont insuffisantes pour donner lieu à des applications pratiques.

Dès 1902, P. Sisley avait entrepris des recherches en vue d'empêcher l'altération de la soie chargée, de se fuser par oxydation. En 1903 et 1904, il déposait à cette date au nom de la maison Vulliod-Ancel et Cie, au Greffe du Tribunal des Prud'hommes de Lyon, des plis cachetés dans lesquels cette firme se réservait comme origine et antériorité un procédé de conservation de la soie par différentes substances, en quantité très faible, entre autres l'hydroquinone, son dérivé sulfonique et les sels d'hydroxylamine (2).

En 1905, à la suite d'études du Pr Gianoli, la Société coopérative pour le conditionnement et l'essai de la soie et de ses dérivés à Milan obtenait un brevet (3) pour une méthode de conservation des propriétés physiques et chimiques de la soie chargée au moyen des sulfocyanates, puis quelques mois plus tard cette Société garantissait, par une nouvelle patente, l'emploi de l'hydroquinone dans le même but (4), utilisant ainsi la découverte de Sisley.

(1) Titoff. *Zeit. f. physik. Chem.*, 1903.
(2) Plis cachetés, n° 5017, 12 octobre 1903; n° 5223, 23 avril 1904.
(3) Brevet français, n° 347.689, délivré le 14 janvier 1905.
(4) Brevet français, n° 358.033, délivré le 9 décembre 1905.

Il faut arriver aux travaux de Lumière et Seyewetz, publiés en 1906 (1), pour que de nouvelles acquisitions importantes soient apportées au problème de l'antioxydation.

Ces auteurs en recherchant comment le sulfite de souda employé dans la préparation des solutions de révélateurs photographiques peut retarder l'oxydation à l'air de ces solutions, reconnurent que non seulement cette protection a lieu sans que le sulfite de soude absorbe l'oxygène de l'air mais, que la présence des substances révélatrices empêche l'oxydation normale de la solution de sulfite de soude, de sorte que les deux substances réductrices se protègent mutuellement de l'oxydation à l'air. Ils reconnurent, en outre, que l'action protectrice qu'exercent les substances renfermant la fonction révélatrice (diphénols, aminophénols et diamines dont les groupes phénoliques, aminophénoliques ou aminés sont en position ortho ou para) peut avoir lieu avec de très faibles quantités de substances, qui sont beaucoup plus efficaces que les alcools préconisés par Bigelow pour la préservation des solutions sulfitiques.

L'étude poursuivie par Lumière et Seyewetz comporte un grand nombre de titrages et de graphiques représentant les variations du phénomène de protection contre l'altération du sulfite, suivant les doses, les concentrations, la nature des substances employées, la réaction du milieu, la température des solutions, etc...

Les corps les plus actifs paraissent être les réducteurs possédant la fonction développatrice (2).

Lumière et Seyewetz ont donné à ces substances le nom d'*antioxydants* et ils ont utilisé ces réducteurs pour réaliser la conservation des développateurs photographiques.

On trouvera, en outre, dans la *Revue Générale des Matières colorantes* de 1911 (3), un article de P. Sisley dans lequel la question de la conservation des soieries chargées, dont l'étude avait été commencée en 1902, est mise au point, l'auteur reprenant l'examen chronologique des faits se rapportant à ce problème et montrant la supériorité de la thiourée pour proteger les tissus de soie chargée contre l'oxydation.

(1) A. et L. Lumière et Seyewetz. Sur l'antioxydation des solutions de sulfite de sodium et sur les antioxydants. *Bull. Soc. Chim. Paris*, 3e série, t. 33, 1905, p. 444-455.

(2) Loi des dévoloppateurs de A. et L. Lumière.

(3) P. Sisley. Action comparative de la thiocarbamide et des sels d'hydroxylamine sur la conservation des tissus de soie chargée, *Revue générale des Matières colorantes*, 1911, p. 337, n° 5869.

Plus tard, P. Sisley eut également l'idée de recourir à l'acétythiourée pour empêcher le rancissement des matières grasses (1).

Il semble résulter de tous ces travaux que la constitution des antioxydants doit varier avec les substances qu'il s'agit de protéger contre l'action de l'oxygène et que le mécanisme chimique de l'effet protecteur n'est pas le même dans tous les cas. Il varie suivant la propriété des corps oxydables et la constitution des agents conservateurs.

Les observations de Lumière et Seyewetz et de P. Sisley remontent à plus de quinze années et elles semblaient avoir été oubliées lorsque MM. Moureu et Dufraisse ont publié leur mémoire sur le même sujet en généralisant les applications des substances susceptibles d'empêcher l'autoxydation des corps altérables à l'air telles que les aldéhydes, l'essence de térébenthine, certaines huiles, le beurre, etc...

Ils ont, en outre, accompagné leurs expériences de considérations d'ordre biologique d'un grand intérêt et susceptibles d'éclairer quelques-uns des problèmes de la physiologie et de la médecine.

Alors que les végétaux renferment dans leurs tissus des composés phénoliques, tels que le tanin, en proportions parfois importantes, les animaux en sont à peu près dépourvus; la présence de ces phénols chez les plantes n'expliquerait-elle pas l'état de vie ralentie dans lequel elles se développent? L'obstacle que les phénols opposent aux oxydations ne s'accorde-t-il pas avec les symptômes asphyxiques que l'on observe dans les intoxications par ces poisons? L'effet antipyrétique de certains médicaments n'aurait-il pas pour cause le ralentissement des combustions intratissulaires en présence des produits aromatiques, antioxydants, administrés au malade?

Quoi qu'il en soit, un vaste champ d'investigations s'ouvre devant les récents travaux de MM. Moureu et Dufraisse, mais en attendant de pouvoir enregistrer les acquisitions auxquelles elles donneront lieu vraisemblablement, il nous paraît opportun de remarquer que le néologisme *antioxygène* que ces auteurs ont adopté pour désigner les polyphénols conservateurs est moins rationnel que celui d'*antioxydant* proposé par MM. Lumière et Seyewetz.

Ces corps empêchent les oxydations, ce sont donc bien des

(1) Pli cacheté déposé au greffe du Tribunal des Prudhommes de Lyon, le 4 novembre 1907.

antioxydants et non des antioxygènes; il serait donc d'autant plus désirable de s'en tenir à cette première dénomination qui tout en étant plus précise consacrerait l'antériorité de l'emploi des diphénols et des amidophénols pour empêcher l'oxydation des solutions de sulfite de soude.

En résumé, si la première idée de l'antioxydation parait être due à Bigelow, c'est à Lumière et Seyewetz et à Sisley que revient le mérite d'avoir trouvé les substances réellement efficaces pour protéger certains corps altérables de l'oxydation et d'avoir indiqué les fonctions chimiques qui les caractérisent généralement.

MM. Moureu et Dufraisse sont venus ensuite confirmer ces faits dont ils n'avaient pas eu connaissance et les ont très heureusement généralisés en appelant de nouveau l'attention des chimistes sur le remarquable phénomène de l'antioxydation.

Il nous a paru utile de réunir les éléments historiques de cette question afin de rendre aux divers auteurs qui l'ont étudiée la place respective qui leur revient.

N° 51. — L'oxydation des sulfites en solutions concentrées (1); par Jaroslav MILBAUER et Jan PAZOUREK.

(12.5.1921.)

On a étudié plusieurs fois, au point de vue physicochimique, le phénomène de l'oxydation des sulfites en solutions diluées (Dumington et Russe, Bachmann, Rössler, Binnecker, Kessler et Harcourt, Krutwig et Demoncourt, Bery, Bigelow, Titoff, Brown, Thiel, Howard et Davey). On a constaté une forte influence catalytique des sels de cuivre sur la rapidité de la réaction et une influence relativement faible des autres sels des métaux polyvalents. Dans la littérature photographique nous trouvons une étude importante de Lumière et Seyewetz. Ces auteurs ont exposé les solutions des sulfites dans des flacons ouverts à l'air, et ont montré que seules les solutions diluées s'oxydent rapidement et que les solutions à 20 0/0 sont pratiquement stables. L'industrie chimique a commencé à s'intéresser à l'oxydation des sulfites à partir du moment où le sulfate d'ammonium est devenu un engrais azoté très important. Dans l'industrie on a tâché d'oxyder le sulfite d'ammonium par l'air et de le fabriquer directement sans l'aide de

(1) Extrait d'un travail présenté à l'Académie tchèque des Sciences et des Beaux-Arts à Prague.

l'acide sulfurique. Dans la description des brevets allemands on trouve des comptes rendus sur l'installation de machines permettant le travail sous pression (Stutzer, fabrique de Höchst) et à température élevée (*Chem. Ind.* A. G. et Wolf), puis la séparation du sulfite et du sulfate d'ammonium par sublimation (Burgheiser). Dans l'établissement de la « Badische Anilin und Sodafabrik à Ludvigshafen, on a beaucoup travaillé sur ce sujet, on a protégé la transformation des bisulfites en sulfates sous pression; les autres usines ont breveté la fabrication du sulfate d'ammonium indirectement par l'oxydation du sulfite d'aluminium.

Les données du procédé d'oxydation en solutions concentrées sont inconnues officiellement jusqu'à présent. Si l'on trouvait un catalyseur qui eut de l'influence sur les solutions concentrées, on pourrait fabriquer directement le sulfate d'ammonium en cristaux sans évaporation, obtenant ainsi un effet d'une importance technologique.

Dans notre travail, fait au laboratoire de technologie des substances inorganiques à l'École Supérieure Polytechnique tchèque, nous avons étudié méthodiquement la réaction $Na^2SO^3 + O = Na^2SO^4$ dans différentes conditions avec des solutions de sulfite diluées et concentrées et en présence de catalyseurs. Après une revision rigoureuse des résultats trouvées jusqu'à présent, nous avons découvert que les sels de cobalt sont un catalyseur important dans la réaction en solutions neutres de toutes concentrations, tandis que les sels de cuivre, considérés jusqu'à présent comme accélérateurs spéciaux de cette oxydation, ne réagissent qu'en solutions très diluées et très pures. Les impuretés de l'air suffisent pour que leur action cesse. Nous avons aussi montré que la vitesse de l'oxydation augmente presque proportionnellement avec la dilution et que ce sont toujours les sels de cobalt qui fonctionnent comme catalyseurs positifs. Parmi un grand nombre de matières qui ont été examinées au point de vue deleur pouvoir catalytique, on peut encore citer, à côté des sels de cobalt, les sels de cérium et de fer qui ont un effet marqué, quoique très faible. La présence des acides carbonique ou sulfureux dissous dans les solutions de sulfites a une grande influence non seulement sur la diminution de la rapidité de la réaction, mais aussi sur l'effet catalytique des sels de cobalt. Au contraire, s'il s'agit des sels de cérium, l'effet catalytique s'augmente en présence de ces oxydes acidoformes. Les solutions de sulfites un peu alcalinisées s'oxydent plus rapidement que les solutions neutres, mais, par une réaction très alcaline, on diminue la rapi-

dité de la réaction et l'effet de tous les catalyseurs. L'oxydation des sulfites de sodium, de potassium et d'ammonium en solutions concentrées se produit pratiquement avec la même vitesse; les effets catalytiques sont toujours identiques dans les solutions pures. Les impuretés ont un très grand effet négatif sur l'oxydation de tous ces sulfites, spécialement du sulfite d'ammonium. Les matières provenant de l'air (la poussière tombée même pendant le travail), ont aussi une influence extraordinaire sur la diminution de la rapidité de la réaction, phénomène qui est spécifique pour les solutions fort diluées et qui a conduit les auteurs étudiant l'oxydation des solutions diluées à l'idée des « catalyseurs négatifs »; dans les solutions concentrées on ne trouve pas de semblables irrégularités.

N° 52. — Action du diamant sur l'oxyde de carbone ; par M. FOIX.

(18.5.1922).

Nous avons cherché si la réaction :

$$CO^2 + C = 2CO \qquad (1)$$

n'était pas réversible dans le cas du diamant comme cela a lieu avec le carbone amorphe.

Dans ce but, nous avons fait passer un courant d'oxyde de carbone sur du diamant contenu dans une nacelle en platine. Celle-ci était placée dans un tube de porcelaine chauffé à différentes températures depuis 1100° jusqu'à celle de son ramollissement. Chaque expérience durait trois heures.

Dans ces conditions le diamant s'est recouvert d'une couche très légère de carbone amorphe. Consécutivement, nous avons constaté la formation d'un peu d'anhydride carbonique.

Après chauffage dans l'acide azotique pour enlever la couche de carbone amorphe, le diamant avait conservé le même poids à un centième de milligramme près.

Ce corps est donc sans action sur l'oxyde de carbone. D'ailleurs, la formation du carbone amorphe en est une nouvelle preuve. En effet, si la réaction (1), dans le cas du diamant, était réversible, le carbone amorphe ne saurait exister en présence d'une atmosphère d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique : la forme instable ne sublimerait chimiquement en la forme stable par l'intermédiaire de cette atmosphère. A moins que cependant l'équilibre corres-

pondant à la réaction (I), supposée réversible dans le cas du diamant, exige plus de trois heures pour s établir.

N° 53. — Sur la décomposition catalytique de l'acide oléique; par M. Alphonse MAILHE.

(13.3.1922).

J'ai montré antérieurement (1) que la décomposition des huiles végétales conduit à des produits liquides partiellement incomplets, qui sont transformés par hydrogénation sur nickel en composés saturés. Les uns, peu importants, sont de nature acide. Les autres sont constitués par des hydrocarbures forméniques, aromatiques et cycloforméniques.

La décomposition des glycérides inférieurs, triacétine, tributyrine, triisovalérine, ne conduit pas à une réaction semblable. Par contre, la myristine, la palmitine subissent une décomposition de même nature que celle des huiles. Il semble par conséquent que la production des hydrocarbures est liée à la haute richesse carbonée de l'acide qui constitue le glycéride. J'ai été amené ainsi à examiner la décomposition catalytique des acides gras élevés.

Les vapeurs d'*acide oléique*, dirigées dans un tube en cuivre renfermant des boulettes de cuivre-alumine, chauffées à 600-650°, se décomposent normalement en donnant des produits liquides, de l'eau et du gaz. Celui-ci a la composition suivante :

CO^2	6.7 %
CO	10
C^nH^{2n}	10
C^nH^{2n+2}	38
CH^4	11
H	24

Les produits liquides sont acides. Traités par la soude diluée, on obtient un produit jaune qui commence à distiller à 40°. Les diverses fractions s'échauffent fortement par l'acide sulfurique qui absorbe plus de la moitié du liquide. La portion distillant de 40 à 50°, fournit avec le brome un liquide lourd qui bout à 190-200°; c'est le bibromure d'amylène.

Au lieu de séparer les hydrocarbures incomplets par l'acide sulfurique, j'ai soumis tout le liquide neutre distillant au-dessous de 250° à l'action hydrogénante du nickel à 180-200°. On obtient

(1) *C. R.*, t. 174, p. 358 et 658.

ainsi un liquide incolore d'odeur agréable, ne décolorant plus le brome. Par rectification, on peut isoler deux séries de produits, les uns bouillant de 40° à 150°, les autres distillant de 150° à 250°. Les premiers fournissent les fractions suivantes :

60-75°	$D_{10} = 0,7047$	105-110°	$D_{10} = 0,7140$
75-80	0,7154	110-115	0,7177
80-85	0,7198	115-120	0,7214
85-90	0,7247	120-125	0,7245
90-95	0,7294	125-130	0,7572
95-100	0,7325	130-135	0,7601
100-105	0,7360	135-140	0,7636

Ces densités sont un peu inférieures aux densités des fractions correspondantes de l'essence provenant de la décomposition des huiles d'arachides et de colza.

Le produit distillant de 60 à 75°, est très peu attaquable par le mélange sulfonitrique. Il est surtout formé d'hexane qui surnage le mélange nitrant.

Dans la portion 85-90°, l'acide nitrique fumant enlève 1/4 environ du produit. Il s'est formé de la nitrobenzine, qui a été changée en aniline.

La fraction 105-110°, attaquée par l'acide nitrique perd 3/10 du liquide. Les hydrocarbures non attaqués ont pour densité $D_{10} = 0,7180$; dirigés sur le nickel à 350°, ils fournissent une petite dose de carbures aromatiques. Après les avoir enlevés, le liquide a une densité : $D_{10} = 0,7090$. Il n'est plus attaqué par le brome, l'acide sulfurique. Il est constitué en majeure partie par l'*heptane*. Quant au produit dissous par l'acide nitrique fumant, il est transformé, par addition d'acide sulfurique, en aiguilles, fondant à 70°, constituées par le *dinitrotoluène*.

Le même traitement effectué sur la portion 130-135° a permis d'identifier le *métaxylène*, et un liquide de densité $D_{10} = 0,7310$, voisine de celle du *nonane* $D_{13} = 0,7228$, inattaquable par le brome, l'acide sulfurique. Il renferme vraisemblablement un mélange de nonane et d'octane.

La fraction distillant de 150° à 250°, a une densité $D_{10} = 0,8450$. Elle est formée à peu près exclusivement par des hydrocarbures cycliques et forméniques, qui se décomposent en carbures plus légers au contact du catalyseur, en donnant des gaz riches en carbures éthyléniques, ainsi qu'à des produits liquides, bouillant jusqu'à 150°. Il résulte de là que tout l'acide oléique peut être

transformé, en définitive, en produit gazeux et en éther et essence de pétrole.

Ces résultats montrent que la formation des hydrocarbures provenant de la décomposition catalytique des huiles, est due exclusivement aux acides qui entrent dans la constitution des glycérides. En saponifiant ceux-ci par de la vapeur d'eau surchauffée, on peut retirer d'abord la glycérine, ce qui aura pour effet de supprimer l'acroléine qui se forme pendant la réaction de dédoublement des huiles.

Le rendement en essence-pétrole que j'ai obtenu avec l'acide oléique, en opérant avec des appareils de condensation rudimentaires, a été de 34 0/0.

N° 54. — Décomposition catalytique des acides inférieurs, par M. Alphonse MAILHE.

(6.5.1922).

Dans un travail antérieur (1), j'ai montré que la décomposition catalytique de l'acide oléique, à 600-650°, au contact d'un catalyseur cuivre-alumine, fournit en même temps que des gaz riches, des hydrocarbures forméniques et cycliques. Ces derniers sont formés surtout de carbures aromatiques parmi lesquels on identifie facilement la benzine, le toluène et le métaxylène.

Il était intéressant d'examiner la façon dont se comportent les acides inférieurs dans les mêmes conditions.

1° *Acide acétique*. On sait que la décomposition catalytique de l'*acide acétique*, effectuée sur du cuivre divisé à une température de 400°, fournit de l'anhydride carbonique, du méthane et un liquide renfermant une certaine dose d'acétone (2).

Lorsqu'on dirige des vapeurs d'acide acétique, sur un catalyseur formé par un mélange de cuivre électrolytique et d'alumine, aggloméré en boules, et chauffé à une température voisine de 600°, on constate une décomposition régulière avec production d'un gaz et de produits liquides assez facilement condensables.

Le gaz présente la composition suivante :

CO^2	43.3 0/0
CO	12.6
CH^4	18.9
H	25.2

(1) *C. R.*, t. 174, p. 873.

(2) Sabatier et Senderens, *Ann. Chim. Phys.*, (8), 1905, t. 4.

Le liquide est constitué par un mélange d'eau, d'acétone et d'acide acétique non décomposé.

La présence de l'oxyde de carbone ne peut être expliquée par les deux réactions normales qui fournissent l'acétone, le méthane et le gaz carbonique :

$$2\,CH^3CO^2H = H^2O + CO^2 + CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3$$

$$CH^3CO^2H = CO^2 + CH^4$$

Il en est de même de l'hydrogène. Il faut donc conclure de l'analyse du gaz dégagé, qu'en même temps que la décomposition de l'acide acétique, il s'est formé une réaction secondaire provenant de la destruction d'une partie de l'acétone produite.

Effectivement, en dirigeant des vapeurs d'acétone sur le même catalyseur, on observe un dégagement gazeux. En outre de traces d'anhydride carbonique, ce gaz est formé de

CO	15.0 0/0
CH^4	30.0
H	55.0

Il suit de là qu'à la température de 600°, au contact de cuivre-alumine, la décomposition de l'acide acétique n'est pas aussi simple que sur le cuivre divisé seul à 400°, parce que l'acétone est déjà partiellement atteinte en donnant de l'oxyde de carbone, du méthane et de l'hydrogène.

2° *Acide isobutyrique*. J'ai montré antérieurement (1) que l'*acide isobutyrique* se dédouble faiblement au contact du cuivre divisé en anhydride carbonique et propane avec formation de traces d'isobutyrone. En opérant la catalyse de cet acide à 600-630° sur du cuivre-alumine, on obtient un liquide renfermant une petite proportion d'isobutyrone mélangée à de l'acide non décomposé, et une faible dose de produits volatils très inflammables, absorbant fortement le brome. Il se dégage en outre des gaz qui ont la décomposition suivante :

CO^2	26.7 0/0
CO	18.5
C^nH^{2n}	10.0
C^nH^{2n+2}	13.3
CH^4	6.0
H	25.0

(1) *Bull. soc. Chim.*, 1909, t. 5, p. 616.

Si l'on fait barboter ces gaz dans du brome placé sous l'eau, ce liquide se décolore peu à peu. Il se forme un dérivé bibromé, bouillant à 141°. C'est le *dibromopropane* $CH^2.CHBr.CH^2Br$. Il en résulte que les carbures éthyléniques gazeux formés par la décomposition catalytique de l'acide isobutyrique sont formés surtout de *propène*, $CH^3CH=CH^2$.

On peut expliquer ces résultats, en supposant que l'acide se dédouble : 1° en anhydride carbonique, propène et hydrogène :

$$(CH^3)^2CH\text{-}CO^2H = CO^2 + H^2 + CH^3CH=CH^2$$

avec formation d'une certaine quantité de propane :

$$(CH^3)^2CH\text{-}CO^2H = CO^2 + CH^3CH^2CH^3$$

2° en isobutyrone et anhydride carbonique :

$$2(CH^3)^2CH\text{-}CO^2H = CO^2 + H^2O + [(CH^3)^2CH]^2CO$$

Cette réaction est justifiée par la formation d'eau dans la décomposition de l'acide.

Mais l'isobutyrone subirait une décomposition partielle en oxyde de carbone, hydrogène et propylène.

$$[(CH^3)^2CH]^2CO = CO + 2CH^3CH=CH^2 + H^2$$

Le propylène, à son tour, se couperait en résidus plus simples, CH^3, CH^2, qui en s'unissant à l'hydrogène fournissent du méthane.

3° *Acide butyrique.* J'ai déjà constaté (*loc. cit.*) que les vapeurs d'*acide butyrique* se dissocient à 380° sous l'influence du cuivre divisé en anhydride carbonique et propane. En outre, il se forme des traces d'aldéhyde butyrique et de dipropylcétone.

En reprenant la même expérience à une température de 600° environ, au contact de cuivre-alumine, on n'obtient que très peu de produits légers. Mais, en outre d'une certaine quantité de *butyrone*, il se forme un dégagement abondant de gaz, qui a pour composition :

CO^2	20.0 0/0
CO	12.3
C^nH^{2n}	5.7
C^nH^{2n+2}	28.2
CH^4	24.2
H	9.1

Les carbures éthyléniques s'y trouvent en faible proportion. Ils sont constitués en majeure partie par du *propène*, car, en faisant

barboter le gaz dans le brome, il se forme surtout du bibromopropane.

Il résulte de là, que la dislocation de l'acide en CO^2 et propane paraît être prépondérante. Elle est également accompagnée d'une destruction partielle de la butyrone qui a produit l'oxyde de carbone.

4° *Acide isovalérique.* L'*acide isovalérique*, se comporte comme ses homologues inférieurs au contact du cuivre divisé chauffé à 400°. Lorsqu'on effectue sa décomposition sur du cuivre-alumine à 600-630°, il se forme de l'eau, une petite quantité d'isovalérone et des traces de produits légers, absorbant fortement le brome.

Il se dégage en outre une quantité importante de gaz. Il a pour composition :

CO^2	28.9 0/0
CO	17.0
C^nH^{2n}	10.0
C^nH^{2n+2}	12.7
CH^4	5.0
H	26.0

La formation de ces gaz peut être expliquée par la décomposition de l'acide valérique qui aurait lieu de trois manières différentes : 1° en anhydride carbonique et isovalérone :

$$2(CH^3)^2CH.CH^2CO^2H = CO^2 + [(CH^3)^2CH\text{-}CH^2]^2CO\,;$$

2° en anhydride carbonique et isobutane :

$$(CH^3)^2CH\text{-}CH^2CO^2H = CO^2 + (CH^3)^2CH.CH^3\,;$$

3° en anhydride carbonique, hydrogène et isobutylène :

$$(CH^3)^2CH.CH^2CO^2H = CO^2 + H^2 + (CH^3)^2CH=CH^2$$

La formation d'*isobutylène* a été mise en évidence en faisant barboter les gaz dans du brome. Il s'est formé surtout du méthylpropène bibromé, $(CH^3)^2CHBrCH^2Br$ bouillant à 149°, accompagné d'une quantité importante de bibromopropane dont nous allons expliquer plus bas l'origine.

La présence de l'oxyde de carbone dans les gaz ne peut provenir que du dédoublement partiel de l'isovalérone suivant un processus identique à celui que nous avons admis pour l'isobutyrone.

Afin d'examiner les produits de sa destruction, l'isovalérone a été catalysée sur cuivre-alumine à 600-630°. Une partie reste intacte, mais l'autre subit une décomposition qui conduit à des

produits liquides qui absorbent le brome et à des corps gazeux fortement éclairants. La composition du gaz est la suivante :

CO	23.4 0/0
C^nH^{2n}	8.6
C^nH^{2n+2}	34.3
CH^4	27.1
H	6.3

On constate d'abord l'absence d'anhydride carbonique dans les gaz. Quant à l'oxyde de carbone, il provient du dédoublement de l'isovalérone avec formation d'isobutylène et d'hydrogène :

$$[(CH^3)^2CH\text{-}CH^2]^2CO = CO + 2(CH^3)^2C{=}CH^2 + H^2$$

Mais ce carbure se scinde partiellement en produits plus simples tel que le propylène par exemple, libérant ainsi des résidus CH^2 qui se saturent au contact d'hydrogène pour donner du méthane :

$$(CH^3)^2C{=}CH^2 = CH^3CH{=}CH^2 + CH^2$$

$$CH^2 + H^2 = CH^4$$

Une partie des résidus peut également se scinder en charbon et hydrogène et enfin une certaine proportion de carbures éthyléniques peut elle-même se saturer par hydrogénation.

Le faible pourcentage d'hydrogène trouvé à l'analyse des gaz et la grande quantité de méthane et d'hydrocarbures forméniques qu'ils renferment, indiquent que cette explication est tout à fait vraisemblable.

Afin de la vérifier au moins partiellement, j'ai fait barboter les gaz dégagés pendant la décomposition de l'isovalérone, dans un flacon contenant du brome.

Il s'est décoloré après quelques instants. Le dérivé bromé obtenu soumis à la rectification a permis d'isoler nettement le *bibromopropane*$_{1\text{-}2}$, bouillant à 141° et le *bibromure d'isobutyle*, bouillant à 149°. La quantité du premier est deux fois et demi plus grande que celle du second.

Cette expérience est bien conforme à notre hypothèse. En se dédoublant, l'isovalérone a libéré de l'isobutylène qui s'est scindé en grande partie en donnant du propylène.

5° *Acide pélargonique.* L'*acide pélargonique*, $C^9H^{18}O^2$, subit une destruction plus avancée que les acides précédents au contact du cuivre-alumine à 600-620°. Il se forme en effet une quantité importante de produits liquides distillant au-dessous de 150°.

Ils absorbent le brome et noircissent en s'échauffant au contact

d'acide sulfurique. Par hydrogénation sur le nickel à 180°, ils perdent ces deux propriétés.

Les différentes fractions de ce liquide hydrogéné peuvent être séparées en deux parties : l'une qui est dissoute par l'acide nitrique fumant, l'autre qui résiste à l'action de cet acide.

La première est formée par des carbures aromatiques qui ont été changés en dérivés parmi lesquels il a été possible d'identifier la *nitrobenzine* et le *dinitrotoluène*. La seconde partie, non attaquable par l'acide azotique fumant, est surtout formée par les hydrocarbures aliphatiques.

Après avoir séparé du liquide catalysé les portions bouillant jusqu'à 150° ; il reste un liquide qui distille en partie jusqu'à 260°, il renferme de l'acide pélargonique non transformé. Puis, le thermomètre monte jusqu'à 300°, et le produit qui distille à ce moment, cristallise immédiatement. Il se forme des lamelles brillantes qui fondent à 48°. C'est la *nonylone*.

En même temps que les produits liquides que nous venons de décrire, la catalyse de l'acide pélargonique fournit un abondant dégagement de gaz.

Ce gaz présente la composition suivante :

CO^2	20.0 0/0
CO	11.5
C^nH^{2n}	8.5
C^nH^{2+n2}	25.5
CH^4	11.0
H	23.0

Ces résultats indiquent encore qu'il se forme de l'oxyde de carbone qui ne peut provenir que de la décompoaitiou d'une partie de la nonylone formée :

$$(C^8H^{17})^2CO = CO + 2C^8H^{16} + H^2$$

Il se forme ainsi de l'octène et vraisemblablement des hydrocarbures inférieurs provenant de son dédoublement partiel. Ce sont ces carbures qui sont saturés ultérieurement par le nickel et donnent des hydrocarbures forméniques. Mais il est probable qu'il intervient également une réaction de dédoublement de l'acide pélargonique en anhydride carbonique et octane :

$$C^8H^{17}CO^2H = CO^2 + C^8H^{18}$$

Quant aux hydrocarbures forméniques des gaz, ils résultent d'une destruction plus profonde des hydrocarbures liquides.

D'autres expériences nous permettront vraisemblablement de déterminer la formation des carbures aromatiques.

Conclusions. — On voit que la décomposition catalytique des acides forméniques effectuée sur uu catalyseur cuivre-alumine à 600-650°, ne se borne pas à une simple réaction de déshydratation ou à une perte d'anhydride carbonique, comme cela a lieu à 400°, avec le cuivre seul. Il se produit en même temps une destruction plus ou moins profonde de l'acétone qui prend naissance avec formation de composés gazeux abondants où dominent généralement le méthane et les carbures forméniques.

Dès que la richesse carbonée de l'acide s'accroît, on observe la production de carbures liquides, qui après saturation, possèdent les propriétés de l'essence de pétrole.

N° 55. — Sur quelques dérivés du diéthylmalonate acide d'éthyle; par M. Philippe DUMESNIL.

(19.5.1922.)

Dans une note précédente (1), j'ai décrit quelques propriétés du diéthylmalonate acide d'éthyle $\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}>C<\begin{matrix}COOC^2H^5\\COOH\end{matrix}$. J'ai montré que ce produit se décompose à partir de 140° avec perte de gaz carbonique mais que, sous pression très réduite, il peut être distillé et, par la suite obtenu très pur et bien cristallisé.

J'ai effectué à l'aide de ce corps un certain nombre de réactions qui m'ont conduit à des composés dont je décrirai ici les propriétés et le mode de préparation. J'ajouterai que ces produits semblent stables. Certains sont préparés depuis près de deux ans et ne présentent aucune trace de décomposition.

Action du chlorure de thionyle sur le diéthylmalonate acide d'éthyle. — Par l'action du chlorure de thionyle, j'ai toujours obtenu à côté du chlorure d'acide un anhydride.

La production d'anhydride est un fait connu. Différents auteurs, H. Meyer en particulier l'ont attribué aux impuretés du chlorure de thionyle et donné des méthodes de purification (2). J'ai employé du chlorure de thionyle de plusieurs provenances, je l'ai purifié par les méthodes indiquées mais le résultat n'a pas varié; les proportions de chlorure et d'anhydride sont restées sensiblement les mêmes.

(1) *C. R.*, 1921, t. 172, p. 1043.
(2) *Mon. f. Ch.*, t. 34, p. 561.

La réaction est conduite de la façon suivante :

On introduit dans un ballon desséché 37gr,60 de diéthylmalonate acide d'éthyle; ou y ajoute 27 gr. de chlorure de thionyle puis on chauffe lentement le mélange au B.-M. Vers 60° la réaction s'amorce et lorsqu'elle se ralentit on chauffe au B.-M. bouillant aussi longtemps qu'il se dégage des vapeurs acides. Le résidu contenu dans le ballon est ensuite rectifié sous pression réduite. On isole ainsi deux portions, la première (30 gr.) bouillant vers 100° sous 20 mm. et la seconde (6 gr.) vers 205° à la même pression. Les deux corps sont ensuite rectifiés séparément. Le premier est le chlorure et le second l'anhydride.

Chlorure $\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}>C<\begin{matrix}COOC^2H^5\\COCl\end{matrix}$. — C'est un liquide incolore, assez mobile bouillant à 102° sous 20 mm. Son odeur faible est cependant désagréable et tenace. Il est soluble dans les solvants organiques et donne les réactions habituelles des chlorures d'acides.

Analyse. — Subst., 0gr,2427; NO^3Ag N/10 : 11cc,7. — Trouvé : Cl 0/0, 17. — Calculé pour $C^9H^{15}O^3Cl$: Cl 0/0, 17,2.

Anhydride $\left[\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}>C<\begin{matrix}COOC^2H^5\\CO\end{matrix}\right]^2O$. — L'anhydride bout à 210° sous 24 mm. C'est un liquide incolore et presque inodore, soluble dans les solvants organiques usuels. Comme les anhydrides d'acides il réagit sur l'ammoniaque pour donner l'amide correspondante mais il ne réagit pas sur les alcools. Sa solution dans l'alcool éthylique peut être portée à l'ébullition pendant plusieurs heures, avec ou sans addition d'acides minéraux, sans qu'il y ait éthérification.

Analyse. — Subst., 0gr,1845; CO^2, 0gr,4057; H^2O, 0gr,1517. — Trouvé : C 0/0, 59,93; H 0/0, 9,14. — Calculé pour $C^{18}H^{30}O^7$: C 0/0, 60,33; H 0/0, 8,94.

Cryoscopie. — Subst., 1gr,006. — Solvant (benzène) 27gr,30. — Abaissement du point de congélation, 0°,56. — Poids moléculaire : Trouvé : 329, Calculé : 358.

Amide $\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}>C<\begin{matrix}COOC^2H^5\\CONH^2\end{matrix}$. — Ce corps préparé par Conrad et Zart (1) en hydratant le nitrile correspondant (diéthylcyanacétate d'éthyle) fond à 79° et est peu soluble dans l'eau froide. Je l'ai facilement obtenu par l'action de NH^3 sur le chlorure ou l'anhydride d'acide précédemment décrits.

(1) *Ann.*, t. 340, p. 348.

Diéthylamide $\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}>C<\begin{matrix}COOC^2H^5\\CON<\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\end{matrix}$. — On dissout 20gr,65 (1/10e de molécule) de chlorure d'acide ou la quantité correspondante d'anhydride dans 50 cc. de benzène et on y ajoute peu à peu 13 gr. de diéthylamine (un peu plus de 2/10e de molécule) dissoute dans son volume de benzène. On abandonne quelques heures puis on lave à l'eau la solution benzénique pour enlever la diéthylamine en excès et le chlorhydrate formé. On dessèche la solution, on distille le benzène et le résidu est fractionné sous pression réduite. Il passe presque en totalité à 170° sous 28 mm.

C'est un corps liquide, incolore et inodore. Il est soluble dans les solvants organiques mais insoluble dans l'eau.

Analyse. — Subst., 0gr,3124; SO^4H^2 N/10, 12cc,7. — Trouvé : N 0/0, 5,70. — Calculé pour $C^{12}H^{23}O^2N$: N 0/0, 5,76.

Diéthylmalonate mixte d'éthyle et de benzyle :

$$\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}>C<\begin{matrix}COOC^2H^5\\COOCH^2.C^6H^5\end{matrix}$$

On l'obtient facilement en chauffant pendant deux heures à l'ébullition le chlorure d'acide avec l'alcool benzylique en grand excès. On rectifie ensuite sous pression réduite; il passe d'abord du chlorure de benzyle et de l'alcool benzylique puis ensuite le corps cherché. Le rendement est presque théorique par rapport au chlorure d'acide employé.

L'éther mixte bout à 187° sous 22 mm. Il est liquide, incolore presque sans odeur. Il est insoluble dans l'eau.

Analyse. — Subst., 0gr,1702; CO^2, 0gr,4283; H^2O, 0gr,1198. — Trouvé : C 0/0, 68,70; H 0/0, 7,83. — Calculé pour $C^{16}H^{22}O^4$: C 0/0, 69,06; H 0/0, 7,91.

Travail du laboratoire de chimie organique de la Sorbonne.

N° 56. — Sur la réduction par le sodium et l'alcool absolu de quelques composés aromatiques; par M. Hervé DE POMMEREAU.

(8.5.1922.)

L'acide benzoïque a été réduit en acide hexahydrobenzoïque au moyen du sodium et de l'alcool amylique, pour la première fois par Markownikoff (1). Einhorn et Willstätter (2) ont ensuite, par

(1) Markownikoff, *D. ch. G.*, 1892, t. **25**, p. 3355.
(2) Einhorn et Willstatter, *D. ch. G.*, 1893, t. **26**, p. 2913.

le même procédé, réduit, en dérivés hexahydrogénés quelques dérivés substitués de l'acide benzoïque, entre autres l'acide salicylique et des acides aminobenzoïques.

On sait, d'autre part, que MM. Bouveault et Blanc (1) ont signalé dans leurs travaux sur la réduction des éthers-sels, que, tandis que l'on obtient l'alcool phényléthylique par la réduction du phénylacétate d'éthyle au moyen du sodium et de l'alcool absolu, l'alcool benzylique ne peut être obtenu en réduisant suivant le même procédé le benzoate d'éthyle, par suite de la formation d'un complexe solide entre l'éthylate de sodium et cet éther sel.

J'ai constaté, en répétant l'expérience de MM. Bouveault et Blanc, que le complexe formé entre le benzoate d'éthyle et l'éthylate de sodium peut se dissoudre lentement à chaud dans un excès d'alcool et l'éther benzoïque être alors réduit (2). Cette réduction ne donne pas d'alcool benzylique, mais seulement un peu d'un alcool tétrahydrobenzylique, et surtout, après saponification du mélange, de l'acide hexahydrobenzoïque.

Ce résultat m'a conduit à étudier l'influence de la fonction fixée sur le noyau benzénique sur la réduction de celui-ci par le sodium et l'alcool absolu.

J'ai donc étudié la réduction par le sodium et l'alcool absolu: de l'alcool benzylique, ce qui ne m'a donné que du toluène ; du nitrobenzène ce qui ne m'a donné que de l'aniline et un peu d'azobenzène; de l'aniline, du phénol et du phénétol qui n'ont pas sensiblement pas été altérés.

Par la réduction de l'aldéhyde benzoïque j'ai obtenu du toluène et de l'acide hexahydrobenzoïque ; il faut remarquer que l'aldéhyde benzoïque forme avec l'éthylate de sodium un complexe analogue à celui que forme le benzoate et qui peut être décomposé en acide benzoïque et alcool benzylique; il n'est donc pas étonnant d'obtenir les produits de réduction de l'acide benzoïque et de l'alcool benzylique.

Ces résultats, ainsi que ceux déjà obtenus par Bouveault, Blanc, Markownikoff, Einhorn et Wittstätter, semblent montrer que le noyau benzénique peut être facilement réduit par le sodium et l'alcool absolu lorsqu'il est directement fixé à un groupe carboxyle, et résiste à la réduction dans les autres cas (3).

(1) Bouveault et Blanc, *C. R.*, 1903, t. 137, p. 60.

(2) *C. R.*, 1922, t. 174, p. 685.

(3) Il convient cependant de signaler que, d'après Semmler (voy. *D. ch. G.*, t. 36, p. 1034 et Klages, *D. ch. G.*, 1903, t. 36, p. 3584), il se formerait dans

La réduction du naphtoate d'éthyle par le sodium et l'alcool n'ayant pas encore été étudiée il m'a paru intéressant de voir si cet éther se comportait de la même façon que le benzoate. J'ai constaté que l'α-naphtoate d'éthyle est facilement réduit par le sodium et l'alcool absolu; cette réduction ne m'a pas donné, ainsi que l'on aurait pu s'y attendre, d'alcool α-naphtylique, mais seulement un dihydrométhylnaphtalène (1).

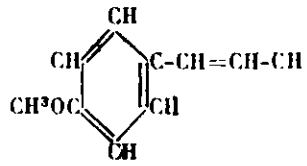
Ce résultat m'a amené à rechercher si l'alcool α-naphtylique ne pouvait être lui-même réduit par le sodium et l'alcool, il serait alors probablement un produit intermédiaire de la réduction du naphtoate. J'ai trouvé, qu'en effet, la réduction de l'alcool naphtylique donne quantitativement un dihydrométhylnaphtalène identique au précédent.

Bamberger (2) a déjà étudié la réduction du noyau naphtalénique par le sodium et l'alcool, et il semble que contrairement au noyau benzénique le noyau naphtalénique soit toujours facilement réductible.

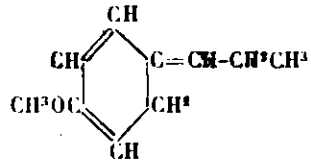
Enfin ces résultats montrent, en outre, qu'une fonction alcool primaire directement fixée à un noyau benzéniqne ou naphtalé-

la réduction de l'anéthol par le sodium et l'alcool, un composé dihydrobenzénique, produit intermédiaire de la réduction.

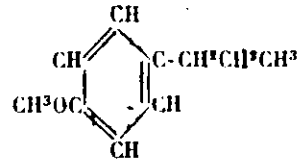
L'anéthol :



serait réduit en :



composé dihydrobenzénique, qui se transformerait spontanément en :



Mais ce composé dihydrobenzénique n'a pas été isolé et son existence est simplement hypothétique ; endéfinitive tout se passe comme si la liaison éthylénique de la chaîne latérale était directement saturée. Il ne me semble pas que l'on puisse voir là un cas de réduction du noyau benzénique.

(1) *C. R.*, 1921, t. 172, p. 1503.

(2) Bamberger, *Lieb. Ann.*, 1895, t. 288, p. 75.

nique peut être facilement réduite en groupe méthyle par le sodium et l'alcool.

Réduction du benzoate d'éthyle. — On dissout 50 gr. de benzoate d'éthyle $C^6H^5CO^2C^2H^5$ dans 400 cc. d'alcool absolu et l'on fait couler rapidement ce mélange, au moyen d'une ampoule à brome, sur 140 gr. de sodium dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. La réaction vive au début est ralentie au bout de peu de temps par suite de la transformation d'un complexe solide qui enrobe le sodium. Le ballon est maintenu au bain-marie pendant 4 à 5 heures durant lesquelles on ajoute peu à peu 600 cc. à 800 cc. d'alcool absolu; la dissolution du sodium et du complexe est en général terminée au bout de ce temps, mais il faut parfois chauffer au bain de chlorure de calcium et ajouter un peu d'alcool pour finir. Lorsque tout est dissous on verse dans le mélange de l'eau en quantité suffisante pour former une solution limpide, on chauffe une demi-heure pour saponifier, puis l'alcool éthylique est distillé. Après distillation d'environ les trois quarts de l'alcool la solution alcaline est épuisée par l'éther. La solution éthérée ainsi obtenue est lavée à l'eau puis desséchée du sulfate de sodium; par distillation et rectification de cette solution éthérée on obtient environ 8 gr. d'alcool tétrahydrobenzylique.

L'alcool tétrahydrobenzylique $C^6H^9CH^2OH$, ainsi préparé, est un liquide incolore bouillant à 188° sous 760 mm. Il donne une phényluréthane qui cristallise dans la ligroïne et fond à 63°.

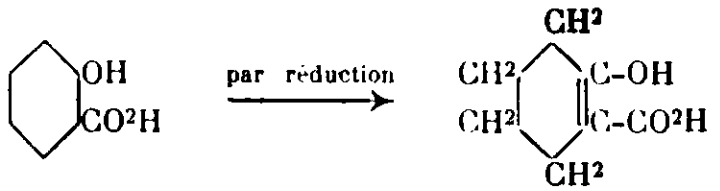
Analyse de l'alcool. — Subst., 0gr,388; H^2O, 0gr,365; CO^2, 1gr,071. — Trouvé: H 0/0, 10,5; C 0/0, 75,2. — Calculé pour $C^7H^{12}O$: H 0/0, 10,7; C 0/0, 75.

Analyse de la phényluréthane. — Subst., 0gr,4355; H^2O, 0gr,2950; CO^2, 1gr,159. — Trouvé : H 0/0, 7,5; C 0/0, 72,56. — Calculé pour $C^{14}H^{17}O^2N$: H 0/0, 7,35; C 0/0, 72,60.

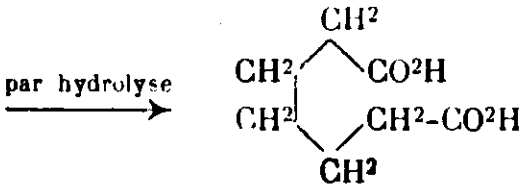
Cet alcool peut fixer deux atomes de brome en solution dans le sulfure de carbone, ce qui indique la présence d'une double liaison. Sa phényluréthane peut fixer de même du brome en solution dans le sulfure de carbone, la quantité qu'elle en peut fixer est de deux atomes par molécule, à 5 0/0 près, c'est-à-dire aux erreurs d'expériences près dans les conditions ou j'ai effectué cette mesure : je me suis, par ailleurs, assuré que dans ces mêmes conditions la phényluréthane de l'alcool benzylique ne se brome sensiblement pas.

L'analyse de cet alcool et de sa phényluréthane ainsi que la présence d'une double liaison dans sa molécule montrent bien que l'on se trouve en présence d'un alcool tétrahydrobenzylique.

Cette formation d'un composé tétrahydrogéné peut être rapprochée d'un résultat obtenu par Einhorn et Willstätter (1) qui ont constaté, dans la réduction de l'acide salicylique par le sodium et l'alcool amylique, la formation, à côté d'acide hexahydrosalicylique, d'un peu d'acide pimélique ; ils ont supposé que ce dernier provenait d'une hydrolyse d'un acide tétrahydrosalicylique qui se formerait d'abord. Le mécanisme de cette réaction serait le suivant :



Acide salicylique. Acide tétrahydrosalicylique.



Acide pimélique.

La solution alcaline obtenue après la réduction du benzoate et dont on a extrait l'alcool tétrahydrobenzylique par un épuisement à l'éther est ensuite acidulée par l'acide sulfurique étendu. Ce qui précipite alors est extrait à l'éther ; par évaporation puis distillation sous pression réduite de la solution éthérée ainsi obtenue, on obtient une trentaine de grammes d'acide hexahydrobenzoïque $C^6H^{11}CO^2H$ qui distille vers 130-135° sous 15 mm. à 18 mm. et cristallise par refroidissement.

J'ai vérifié enfin, que l'alcool éthylique distillé après la saponification du mélange ne contenait pas de toluène. Ce carbure aurait en effet pu prendre naissance par une reduction d'alcool benzylique. A aucun moment de cette réduction du benzoate d'éthyle il ne se forme donc d'alcool benzylique.

Réduction de l'alcool benzylique. — La réduction par le sodium et l'alcool absolu de l'alcool benzylique $C^6H^5CH^2OH$ avait été déjà faite par Klages (2) qui a ainsi obtenu du toluène, mais comme le rendement qu'il signale est seulement de 55 0/0 j'ai recommencé cette opération pour voir s'il n'y avait pas en même temps réduction partielle du noyau benzénique.

On dissout 50 gr. d'alcool benzylique dans 200 cc. d'alcool

(1) Einhorn et Willstatter, *D. ch. G.*, 1894, t. **27**, p. 331.
(2) Klages, *D. ch. G.*, 1906, t. **39**, p. 2587.

absolu et l'on fait couler ce mélange sur 140 gr. de sodium dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. On ajoute peu à peu 800 cc. d'alcool absolu en maintenant l'ébullition au bain-marie. Au bout de 3 heures l'attaque du sodium est terminée, on ajoute alors de l'eau en quantité suffisante pour décomposer l'éthylate de sodium et dissoudre la soude ainsi formée, puis on distille l'alcool éthylique au bain-marie. Dans les portions de tête de cette distillation, se trouve entraîné un carbure. Par des rectifications successives puis précipitation par l'eau de cette solution alcoolique, il décante 30 gr. de ce carbure qui bout à 109° à la pression ordinaire et est du toluène pur. Cet alcool éthylique n'entraîne que du toluène, d'autre part, on ne retire rien des eaux alcalines par épuisement à l'éther. Tout l'alcool benzylique est donc ainsi réduit en toluène. On pourrait se demander si le carbure ainsi obtenu est bien pur et s'il ne renferme pas une trace d'hexahydrotoluène, je l'ai donc transformé en mononitrotoluène, car tandis que le toluène est facilement nitré quand on le soumet à l'action du mélange sulfonitrique l'hexahydrotoluène résiste à cette même action. En entraînant à la vapeur le produit ainsi nitré j'ai constaté que les premières portions entraînées avaient une densité à 15° comprise entre 1,165 et 1,170 correspondant à celle du mononitrotoluène qui est de 1,168, s'il y avait eu de l'hexahydrotoluène il serait passé dès le début de l'entraînement et la densité aurait été différente.

Réduction de l'aldéhyde benzoïque. — La réduction de l'aldéhyde benzoïque C^6H^5CHO a été faite d'une façon identique aux deux précédentes.

Ainsi que dans la réduction de l'alcool benzylique, l'alcool éthylique distillé à la fin de l'opération entraîne du toluène. Les eaux alcalines renferment de l'alcool benzylique que l'on extrait par épuisement à l'éther.

La précipitation par l'acide sulfurique étendu de la solution alcaline donne de l'acide hexahydrobenzoïque.

On sait que l'aldéhyde benzoïque forme avec l'éthylate de sodium un complexe, et Claisen (1) a montré que sa constitution est analogue à celle du complexe formé entre le benzoate d'éthyle et l'éthylate de sodium. La combinaison serait la suivante :

$$2C^6H^5CHO + C^2H^5ONa = C^6H^5C\begin{cases} OCH^2C^6H^5 \\ OC^2H^5 \\ ONa \end{cases}$$

Traité par l'eau ce complexe se décompose en benzoate de sodium

(1) Claisen, *D. ch. G.*, 1887, t. 20, p. 646.

et alcool benzylique. La formation de ce complexe explique ce fait que la réduction par le sodium et l'alcool de l'aldéhyde benzoïque donne à côté d'alcool benzylique les mêmes produits que la réduction de ce dernier et du benzoate d'éthyle.

Les essais de réduction de l'aniline du phénol et du phénétol ont été faits exactement dans les mêmes conditions, et chacun de ces corps a été retrouvé intact à la fin de chacune de ces opérations. Dans l'essai de réduction de l'aniline j'ai constaté qu'il ne se produisait pas trace d'ammoniac.

Réduction du nitrobenzène. — La réduction du nitrobenzène a été faite de la même façon que les précédentes. La réaction est très violente. A la fin de la réduction, après avoir décomposé par l'eau l'éthylate de sodium, le tout est entraîné à la vapeur.

Cette réduction donne 90 0/0 d'aniline et environ 3 0/0 d'hydrazobenzène qui, dans les conditions de l'expérience, s'oxyde partiellement en azobenzène.

Réduction de l'α-naphtoate d'éthyle et de l'alcool α-naphtylique. — L'α-naphtoate d'éthyle $C^{10}H^7CO^2C^2H^5$ a été obtenu en éthérifiant l'acide α-naphtoïque par l'alcool éthylique au moyen de l'acide chlorhydrique. L'acide α-naphtoïque se prépare facilement par oxydation nitrique de l'alcool α-naphtylique. Un mélange de 40 gr. d'alcool α-naphtylique, de 100 gr. d'acide nitrique à 36° B. et de 130 cc. d'eau, maintenu à l'ébullition pendant trois quarts d'heure donne environ ainsi 35 gr. d'acide α-naphtoïque.

L'alcool α-naphtylique $C^{10}H^7CH^2OH$ a été préparé suivant un procédé décrit par Volmar (1) par action du trioxyméthylène sur l'α bromure de naphtylmagnésium. Ce mode opératoire m'a paru d'une application plus facile que celui indiqué par Ziegler (2) qui conseille de faire passer un courant gazeux de formaldéhyde dans le dérivé magnésien. Pour obtenir un bon rendement il suffit d'opérer en milieu assez concentré, ce qui permet d'élever la température.

Cet alcool α-naphtylique signalé et préparé par différents auteurs ne m'a paru encore très étudié. J'en ai préparé la phénylurétha ne qui se présente sous forme de petits cristaux blancs fusibles à 90°.

Cet alcool donne un picrate fusible à 133°. Comme tous les picrates naphtaléniques il est dissocié par l'eau, cela m'a permis d'en doser l'acide picrique au moyen d'une solution alcaline titrée;

(1) Volmar, *Thèse doc. ès Sc. phys.*, Paris 1913.
(2) Ziegler, *D. ch. G.*, 1921, t. 54, p. 737.

j'ai ainsi vérifié qu'il était formé par la combinaison d'une molécule d'alcool et d'une molécule d'acide picrique, ainsi que cela a lieu pour la plupart des dérivés du naptalène.

L'acétate de l'alcool α-naphtylique $C^{10}H^7CH^2OCOCH^3$ est un liquide bouillant à 175° sous 18 mm.

Analyse de l'éther acétique. — Subst., 0gr,551 ; H^2O, 0gr,2955; CO^2, 1gr,569. — Trouvé : H 0/0, 5,95 ; C 0/0, 77,7. — Calculé pour $C^{13}H^{12}O^2$: H 0/0, 6; C 0/0, 78.

J'ai constaté que cet alcool peut se décomposer partiellement à la distillation pour donner l'éther-oxyde correspondant $(C^{10}H^7CH^2)^2O$ qui se présente sous la forme de petits cristaux blancs fusibles à 118°, solubles dans le benzène.

Ce corps réagit sur le pentachlorure de phosphore pour donner le chlorure de l'α-méthylnaphtalène $C^{10}H^7CH^2Cl$, c'est donc bien un éther oxyde.

Analyse de l'éther-oxyde $(C^{10}H^7CH^2)^2O$. — Subst., 0gr,509; H^2O, 0gr,296; CO^2, 1gr,660. — Trouvé : H 0/0, 6,4; C 0/0, 87,3. — Calculé pour $C^{22}H^{18}O$: H 0/0, 6 ; C 0/0, 88,5.

La réduction de l'α-naphtoate d'éthyle a été effectuée de la même façon que les réductions précédentes.

De la solution éthérée obtenue par épuisement des eaux alcalines on extrait par distillation un carbure bouillant à 115° sous 20 mm.

La réduction de l'alcool α-naphtylique a été faite de façon identique, 40 gr. d'alcool α-naphtylique ont été réduits par 50 gr. de sodium et 300 cc. d'alcool absolu. La presque totalité de l'alcool α-naphtylique est transformée en un carbure identique à celui obtenu par la réduction du naphtoate, c'est un dihydrométhylnaphtalène.

Ce *dihydrométhylnaphtalène* $C^{10}H^9CH^3$ est un liquide bouillant à 228° sous 760 mm.

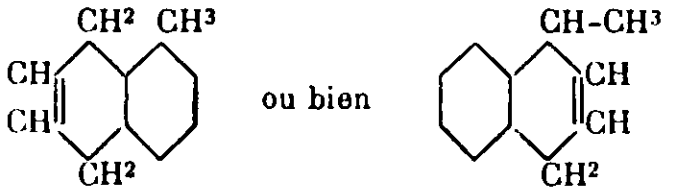
Analyse. — Subst., 0gr,276; H^2O, 0gr,212; CO^2, 0gr,931. — Trouvé : H 0/0, 8,53; C 0/0 91,9 (H + C) 0/0 100,4. — Calculé pour $C^{11}H^{12}$: H 0/0, 8,33; C 0/0, 91,66.

Ce carbure est bien un dihydrométhylnaphtalène car, par simple addition de brome, en solution soit dans le chloroforme, soit dans le sulfure de carbone, il donne un *dibromure* $C^{10}H^9Br^2CH^3$, cristallisé, blanc, fusible à 84°. Un dosage du brome de ce dibromure m'a donné 52 0/0 de brome, le calcul pour $C^{11}H^{12}Br^2$ donne 52,6 0/0.

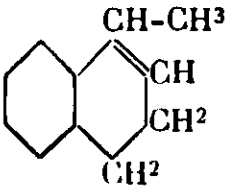
Ce carbure est identique à celui que m'a donné la réduction de l'α-méthylnaphtalène par le sodium et l'alcool. L'α-méthylnaphta-

lène se prépare facilement par action d'une molécule de sulfate neutre de méthyle sur une molécule d'α-naphtylbromure de magnésium en solution éthérée, suivant une méthode indiquée par Houben (1) dans la série benzénique, 20 gr. de ce carbure réduits par 25 gr. de sodium et 300 cc. d'alcool absolu sont transformés en un dihydrométhylnaphtalène qui est identique à celui que donne la réduction de l'α-naphtoate d'éthyle ou de l'alcool α-naphtylique.

Ce dihydrométhylnaphtalène n'a pas donné de picrate; il y a tout lieu de croire que c'est un dihydro-1.4 ou 5.9 méthyl-1-naphtalène:



car en réduisant par le même procédé le naphtalène, Bamberger (2) a obtenu un dihydro-1.4-naphtalène qui ne donne pas non plus de picrate ; tandis que Auwers (3) signale un méthyl-1-dihydro-3.4-naphtalène:



qu'il obtient en déshydratant le méthyl-1-tétrahydronaphtol-1 par l'anhydride phosphorique qui donnerait un picrate.

En résumé, l'étude de la réduction des noyaux aromatiques par le sodium et l'alcool, montre que le noyau benzénique est facilement réduit en dérivés hexahydrogénés lorsqu'il est directement fixé à un groupement carboxyle; il se forme aussi un peu de dérivé tétrahydrogéné lorsque ce carboxyle est éthérifiée, il résiste à la réduction dans les autres cas. Le noyau naphtalénique est au contraire toujours facilement réduit par le sodium et l'alcool.

Il apparait d'autre part qu'une fonction alcool primaire directement fixée à un noyau aromatique est toujours facilement réduite en groupement méthyle par le sodium et l'alcool absolu.

(1) Houben, *D. ch. G.*, 1903, t. 36, p. 3083.

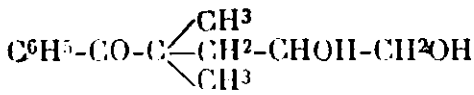
(2) Bamberger, *Lieb. Ann.*, 1895, t. 288, p. 75 et *D. ch. G.*, 1887, t. 20 p. 3073.

(3) Auwers, *Lieb. Ann.*, 1918, t. 415, p. 163.

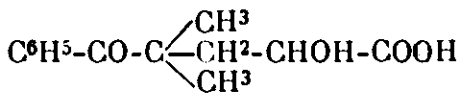
N° 57. — Étude de l'oxydation permanganique de l'αα-allylméthylcyclohexanone, par M. R. CORNUBERT.

(14.3.1922.)

A la suite de ses recherches sur les trialcoylacétophénones, M. Haller (1) a été amené à étudier l'oxydation de la chaîne allylique de l'allyldiméthylacétophénone. L'oxydation permanganique, en présence de potasse, a fourni comme produit neutre le glycol correspondant (I) et comme produit acide, l'acide de for-

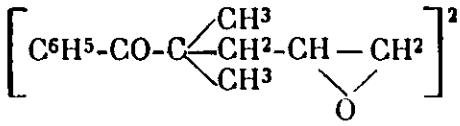


(I).



(II).

mule (II) (2). La déshydratation du glycol par l'isocyanate de phényle a engendré le dimère de l'oxyde d'éthylène :



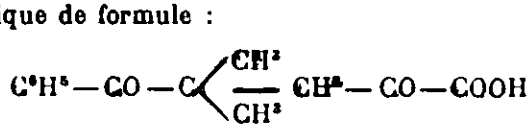
(III).

produit qui a été obtenu d'autre part (3) par polymérisation du monomère préparé lui-même par synthèse directe à partir de la diméthylacétophénone sodée et de l'épibromhydrine.

L'oxydation permanganique de l'α.α-méthylallylcyclohexanone a été effectuée dans les conditions indiquées par MM. Haller et Meyeringh, c'est-à-dire au moyen d'une solution de permanganate à 3 0/0, tout d'abord en présence de potasse caustique. Nous avons ainsi réalisé deux opérations comportant chacune deux essais mettant respectivement en œuvre 15 gr. de matière, soit au total 60 gr. La première a permis de fixer le mode opératoire, aussi ne

(1) A. Haller et E. Bauer, *C. R.*, 1914, t. 158, p. 825.

(2) A. Haller et J. Meyeringh, *C. R.*, 1914, t. 158, p. 1957. D'une communication particulière de M. Haller il résulte que l'acide pourrait être également l'acide cétonique de formule :



(3) A. Haller et Mme Ramart, *C. R.*, 1914, t. 158, p. 1302.

décrirons-nous que la seconde. Ces deux opérations ne nous ayant pas fourni une quantité suffisante de tous les produits engendrés, nous avons été contraint de faire une troisième opération portant sur 8 essais de 15 gr. Pour une cause fortuite nous avons été obligé d'opérer en présence de *soude à la chaux* au lieu de *potasse à l'alcool*. Le résultat de cette substitution a été tout à fait inattendu; le produit principal de la réaction n'a pas été le même que dans les deux premières opérations. Nous décrirons donc séparément cette troisième expérience.

I. *Première et deuxième opérations.* — Chaque portion de 15 gr. de cétone a été traitée par 21 gr. de permanganate dissous dans 690 gr. d'eau contenant 7 g. de potasse. En agitant continuellement, la solution permanganique a été ajoutée peu à peu en attendant, avant toute nouvelle addition, que, par agitation, la solution se soit totalement décolorée. Le traitement ultérieur a été conduit de la façon suivante : une petite quantité de cétone inaltérée nageant à la surface de la solution aqueuse a été éliminée en faisant couler de l'éther sur la solution aqueuse et en séparant la solution éthérée; puis une série d'épuisements a été entreprise, les matières ainsi enlevées à chaque épuisement étant recueillies séparément. Cet épuisement fractionné a permis d'isoler des portions de tête extrêmement visqueuses et des portions de queue qui ont cristallisé. Lorsque l'éther n'a plus enlevé de produits neutres, nous avons acidifié par l'acide sulfurique à 20 0/0 et, par de nouveaux épuisements à l'éther, avons extrait une petite quantité de produits acides.

Examen des produits neutres. — Il nous a fallu faire 12 séries d'épuisements à l'éther à chaque essai pour enlever tous les produits neutres contenus dans la solution aqueuse. Le tableau suivant résume ce travail préliminaire (voir page 700).

Chaque essai a fourni de 13 g. à 14 g. de produits neutres. [Le deuxième essai de la première opération nous avait également donné une quantité du même ordre (13,2.)] Les extraits correspondants des deux essais ont été joints.

1° Les épuisements n°s 2, 3, 4 et 5, n'ayant pas donné de cristaux, même au bout de 20 jours après de fréquents frottements avec un agitateur en verre, ont été joints et leur ensemble a été soumis à une distillation fractionnée sous 25 mm. ce qui a donné :

	gr
90-115° (surtout 103-105)	3
115-160°	4
160-180° (surtout 170-175°)	6
Résidu	2

N° des épuisements.	Quantité d'éther employée.	Quantité de matière extraite. 1er essai.	2e essai.	Caractères de la matière extraite.
	cc	gr	gr	
1	200	1,1	0,5	Liquide assez fluide, odeur de la cétone (cétone se trouvant à la surface).
2	300	3,5	3,3	Liquide assez fluide, odeur faible.
3	800	1,9	1,7	Liquide assez visqueux, sans odeur.
4	300	1,7	1,9	Liquide très visqueux, inodore.
5	500	1,7	2,6	Liquide extrêmement visqueux, inodore.
6	500	0,9	0,9	Liquide extrêmement visqueux, inodore, traces de cristaux.
7	750	1,0	0,9	Liquide extrêmement visqueux, inodore, traces de cristaux.
8	750	0,9	0,7	Liquide extrêmement visqueux, inodore, cristallisant.
9	750	0,4	0,5	Liquide extrêmement visqueux, inodore, cristallisant.
10	750	0,5	0,4	Liquide extrêmement visqueux, inodore, cristallisant.
11	1.000	0,2	0,1	Liquide extrêmement visqueux, inodore, cristallisant.
12	1.000	0,1	traces	Liquide extrêmement visqueux, inodore, cristallisant.
Total.....		13,9	13,5	

a) La portion 90-115° est fluide et a le point d'ébullition et l'odeur de l'α-méthylallylcyclohexanone. La quantité de cétone inaltérée s'élève donc à environ 3 + 1,6 soit environ 4,5 g. pour 30 g. de cétone. (Dans la première opération nous en avions retrouvé 5.)

b) La portion 115-160° a été refractionnée sous 33 mm.:

110-130°.....	gr 0,5
130-145° (surtout 135-140°).....	1
Au dessus de 145° (produit très visqueux).....	2

La fraction 130-145° a une odeur forte, camphrée, rappelant aussi l'odeur de moisi. Dans cette deuxième opération, il n'a pas été possible de saisir de palier de distillation. Dans la première au contraire, nous avons pu isoler 1 gr.,5 d'un produit d'odeur forte, identique à la précédente, bouillant à 128-131° sous 30 mm. que nous examinerons plus loin sous l'appellation « produit A ».

La portion de point d'ébullition supérieure à 145° a pu à son tour être divisée en deux fractions :

145-160°	0gr,5
et 160-180°	1,5 (P)

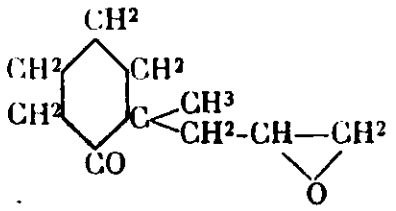
c) La fraction 160-180°, bouillant d'ailleurs presque uniquement à 170-175°, est constituée par un produit extrêmement visqueux qu'il faut chauffer pour le faire écouler du ballon de condensation. Abandonné à lui-même, il se transforme en une résine blanche, se cassant en morceaux comme la colophane, onctueuse au toucher. Ce produit, sensiblement inodore, sera examiné sous le nom « produit B ».

2° D'un essai à l'autre, les portions 6 à 12 se présentent de façons différentes, après plusieurs jours. Au bout de 8 jours d'abandon à cristallisation, avec frottements fréquents au moyen d'un agitateur en verre ou d'une pointe de canif, les différentes portions sont, ou bien partiellement, ou bien totalement, prises en masses. Les fractions des deux essais ont été réunies et étalées sur des assiettes poreuses. Nous avons ainsi obtenu 2 gr. de cristaux bruts qui seront examinés plus loin sous la désignation « produit C ».

1° *Examen du produit A.* — L'analyse de ce produit a donné les résultats suivants :

Analyse. — I. Matière, 0gr,1816; H^2O, 0gr,1543; CO^2, 0gr,4726. — II. Matière, 0gr,1816; H^2O, 0gr,1573; CO^2, 0gr,4716. — *Trouvé* : C 0/0, 70,97 et 70,80; H 0/0, 9,41 et 9,62. — *Calculé* pour $C^{10}H^{16}O^2$: H 0/0 = 9,52; C 0/0 = 71,42.

La formule brute $C^{10}H^{16}O^2$ est colle de l'oxyde d'éthylène de formule IV. Nous avons essayé de polymériser ce produit. A cet



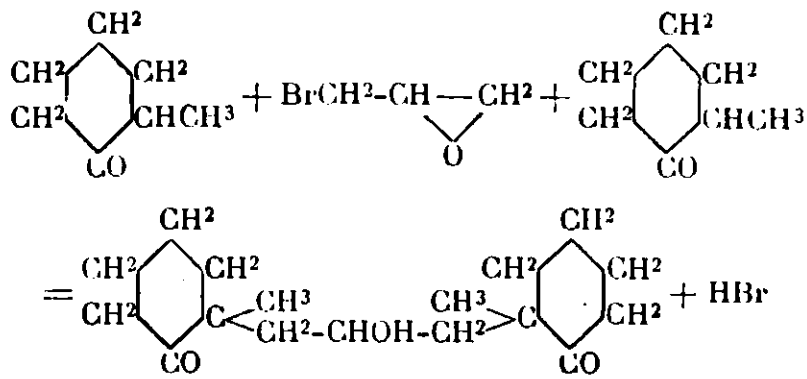
(IV).

effet nous avons pris 0gr,5 de matière et l'avons mis en contact avec une très petite quantité d'acide acétique cristallisable. Au bout de 15 à 20 jours, le produit tout d'abord très fluide, avait acquis une extrême viscosité sans toutefois prendre l'aspect de colophane de la substance B. Nous avons alors essayé de réaliser la synthèse de ce corps en faisant agir l'épibromhydrine sur l'α-méthylcyclohexanone sodée.

Dans un premier essai portant sur 25 gr. de cétone en opérant au sein de l'éther et en faisant bouillir après l'introduction de l'épibromhydrine (31 gr.), nous avons obtenu 36 gr. de matière dont 14 d'un liquide fluide bouillant entre 60 et 100° sous 31 mm., et 12 d'un produit épais passant au-dessus de 270° sous 16 mm., le reste formant une série de fractions visqueuses sans point d'ébullition défini.

En comptant 2 gr. de résine recueillie d'autre part, il manquait 17gr,5 de matière. En examinant la portion aqueuse que l'on obtient après toute réaction à l'amidure, en l'amenant à 350 cc. et en dosant le brome sur une prise d'essai de 5 cc., nous avons trouvé que ces eaux contenaient 14gr,9 de brome. Si l'on tient compte de ce fait que l'erreur d'expérience se trouve ainsi multipliée par 70, on peut dire que la presque totalité du brome de l'épibromhydrine est dans les eaux.

Craignant que le fait d'avoir effectué la condensation à la température d'ébullition de l'éther ne soit la cause de la production des corps visqueux obtenus, nous avons fait un nouvel essai de synthèse sur 20 gr. de cétone en opérant entièrement à froid. Le résultat a été le même que dans la première opération. De ces deux expériences il résulte que la quantité presque théorique de bromure de sodium s'est formée, que la moitié environ de l'α-méthylcyclohexanone est récupérée et qu'on ne retrouve pas d'épibromhydrine. La disparition d'une partie de la cétone a fait penser que l'épibromhydrine avait pu en partie réagir par ses deux fonctions d'après l'équation :



Pour discerner cette réaction, nous avons recherché le groupe CHOH dans la portion bouillant au-dessus de 200°. Une première tentative de benzoylation par la méthode de Schotten ne nous a pas donné de résultat; une deuxième par la méthode à la pyridina ne nous a également rien donné. Devant ce double insuccès, nous avons cherché à obtenir un produit défini en faisant une oxime.

Nous n'avons encore obtenu qu'un produit visqueux. La recherche du brome dans la fraction de point d'ébullition supérieur à 200° nous a montré qu'elle n'en contenait qu'une très faible quantité. Nous avons alors abandonné cette question.

2° *Examen du produit B.* — Nous avons analysé d'une part un échantillon provenant de la première opération (I) et un échantillon obtenu dans la deuxième (II). Les résultats ont été les suivants :

Analyse. — I. Matière, 0gr,1591 ; CO^2, 0gr,4183; H^2O, 0gr,1347. — II. Matière, 0gr,1698; CO^2, 0gr,4413; H^2O, 0gr,1480. — *Trouvé* : C 0/0, 71,69 et 70,87; H 0/0, 9,41 et 9,68. — *Calculé* pour $C^{10}H^{16}O^2$: C 0/0 71,42; H 0/0 9,52.

Le produit B correspond donc à la même formule que le produit A. Son aspect résineux montre que ce corps B doit être un produit de polymérisation. Nous avons par suite déterminé son poids moléculaire par cryoscopie dans le benzène (1).

1° *Détermination du poids moléculaire des échantillons provenant de la première* (I) *et de la seconde* (II) *opérations.*

	Benzène.	Matière.	Point de congélation du benzène.	Point de congélation de la solution.	Δt.	M.
I	34gr11	0,5544	5,78 (2)	5,61	0,17	478 ± 28
II	31,42	0,2128	5,80 (3)	5,72	0,08	423 ± 54
		0,8128		5,55	0,25	517 ± 21
		1,4088		5,40	0,40	560 ± 11

Les poids moléculaires des différents polymères sont les suivants :

	n = 1	2	3	4	5
$M(C^{10}H^{16}O^2)^n$	168	336	504	672	840

Les nombres obtenus se rapprochaient donc de celui d'un trimère. Or quelques jours après, une nouvelle expérience a été faite avec l'échantillon II qui a donné des nombres correspondant à une tétramérisation (4).

Benzène.	Matière.	Point de congélation. du benzène.	Point de congélation. de la solution.	Δt.	M.
28gr73	1,0022	2,165	1,900	0,265	658 ± 13

(1) Le benzène utilisé était un benzène déthiophéné au chlorure d'aluminium puis soumis à une distillation fractionnée et à une série de congélations. Comparé au benzène simplement déthiophéné il a donné au thermomètre de Beckmann une différence de point de congélation de 4,870 à 4,665, soit 0,205°.

(2) Expérience faite avec un thermomètre de Baudin au 1/50°.

(3) Expériences faites avec un thermomètre de Beckmann.

(4) Cette expérience a été faite par Mme Ramart à laquelle nous tenons à exprimer tous nos remerciements. Les mesures ont été faites avec un thermomètre de Beckmann et du benzène simplement déthiophéné.

Après tous les essais précédents, la résine mise en œuvre a été récupérée ; les échantillons ont été mélangés, et le tout a été redistillé sous 31 mm. en recueillant à part la portion 185-195° (le tout a passé de 180 à 200°). Une nouvelle détermination du poids moléculaire a donné les résultats suivants (1) :

		Point de congélation.			
Benzène.	Matière.	du benzène.	de la solution.	Δt.	M.
34gr08	1,4603	4,870	4,620	0,25	856 ± 17

Le poids moléculaire était donc devenu celui d'un pentamère. Si l'on cherche à grouper ces résultats eu les classant par ordre de concentration croissante, on voit qu'il n'existe aucune relation entre eux et la concentration.

Concentration (en grammes de matière par litre de benzène).	Poids moléculaire.
14,64	478 ± 28
23,24	517 ± 21
31,37	658 ± 13
38,55	856 ± 17
40,29	560 ± 14

Quoi qu'il en soit, le produit B est un produit de polymérisation d'indice assez élevé de l'oxyde d'éthylène dont le produit A semble être la forme monomère.

3° *Examen du produit C.* — Le produit brut mis à cristalliser dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole a donné environ 0gr,7 de cristaux fondant à 99,5-100° (corr.). Leur analyse a montré qu'ils constituent le glycol normal d'oxydation permanganique.

Analyse. — I. Matière, 0gr,1536; CO^2, 0gr,3631; H^2O, 0gr,1279. — II. Matière, 0gr,1656; CO^2, 0gr,3932; H^2O, 0gr,1456. — *Trouvé* : C 0/0, 64,46, et 64,75; H 0/0, 9,32 et 9,76. — *Calculé* pour $C^{10}H^{16}O^2$: C 0/0, 64,52; H 0/0, 9,68.

Ce corps, peu soluble dans l'éther, est à peine soluble dans le benzène. Faute de substance le dérivé benzoylé n'a pu être fait sur cette portion de matière.

B. *Examen des produits acides.* — La deuxième opération nous a fourni 5gr,5 de produits acides se présentant sous la forme d'un liquide d'une viscosité extrême, assez coloré en brun. Ne pouvant purifier cet acide ni par distillation ni par cristallisation, nous n'avons pu l'analyser directement. Cependant, dans une opération que nous décrirons plus loin, nous avons récupéré une par-

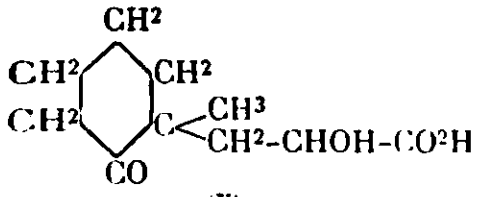
(1) Expérience faite avec un thermomètre de BECKMANN et du benzène purifié.

tie de l'acide mis en réaction et l'avons obtenu sous la forme d'un liquide extrêmement visqueux faiblement coloré en jaune. Nous nous sommes alors risqué à en fairo l'analyse :

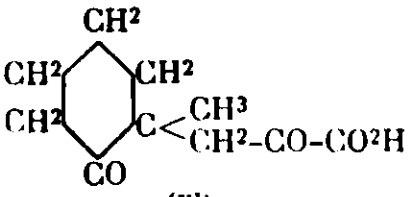
Analyse. — Matière, 0gr,2025; CO^2, 0gr,4514; H^2O, 0gr,1410. — II. Matière, 0gr,2044; CO^2, 0gr,4549; H^2O, 0gr,1410. — *Trouvé* : C 0/0, 60,79 et 60,70; H 0/0, 7,74 et 7,69. — *Calculé* : pour acide V : C 0/0, 60,00; H 0/0, 8,00; pour acide VI : C 0/0, 60,61; H 0/0, 7,07.

Nous avons alors essayé de faire des sels pour vérifier ces résultats. Le sel d'argent s'étant altéré immédiatement n'a pas été utilisé et nous avons fait le sel de baryum.

Analyse. — Matière, 0gr,3411; perte à 140° en 9 heures 0gr,0101; SO^4Ba, 0gr,1446. — *Trouvé* : eau de crist. 0/0 2,96; Ba 0/0, 24,9. — *Calculé* : pour le sel de l'ac. V + Aq : eau 0/0, 3,25; Ba 0/0, 24,8; pour le sel de l'ac. VI + Aq : eau 0/0, 3,28; Ba 0/0, 24,95.



(V).



(VI).

L'analyse de l'acide libre et celle de son sel de baryum montrent donc que l'acide engendré est soit du type lactique soit du type pyruvique, mais ces deux acides possibles ont des compositions trop voisines pour que des analyses donnent des indications précises sur la constitution exacte de l'acide obtenu. Seule une réaction chimique pouvait donner quelque éclaircissement. On sait par les travaux de M. Lambling (1) que les acides du type lactique, traités par l'isocyanate de phényle, peuvent engendrer : 1° une phényluréthane acide ; 2° un anilide alcool; 3° une phényluréthane-anilide qui se transforme en lactame. Un acide du type pyruvique ne doit pouvoir donner qu'un anilide. En traitant l'acide obtenu par l'isocyanate de phényle et en étudiant les produits de la réaction, nous devions pouvoir fixer sa constitution. L'essai réalisé sur une petite quantité (3 gr.) nous a permis de récupérer la majeure partie de l'acide mis en œuvre. L'acide ne contenait pas d'azote et a été isolé sous la forme d'un liquide jaune clair dont l'analyse a été donnée précédemment. Nous n'avons pas isolé de lactame mais dans la portion correspondant à un anilide, une petite quantité de cristaux fondant à 142-144°. Cette opération n'ayant pas réussi comme nous l'aurions voulu, nous avons été obligé de préparer une nouvelle quantité de produit et par suite de réaliser une troisième opération.

(1) LAMBLING, *Bull. Soc. chim.*, 1902, (3), t. 27, p. 441.

II. *Troisième opération.* — Cette troisième opération a comporté 8 essais de 15 gr. L'oxydation a été conduite de la même manière que lors des deux précédentes opérations, mais les 7 gr. de potasse à l'aloool ont été remplacés par la quantité correspondante de soude à la chaux. Nous étions loin de penser que pareille substitution pourrait avoir une influence quelconque sur la marche de la réaction ; aussi les produits d'oxydation ont-ils été extraits par la méthode élaborée précédemment. Chaque essai de 15 gr. a donc été soumis à 12 épuisements à l'éther avec des quantités croissantes de ce solvant, la progression étant celle indiquée plus haut, la cétone inaltérée étant recueillie séparément et les épuisements 2 à 5 et 6 à 12 inclus étant respectivement recueillis ensemble, l'expérience précédente ayant montré que l'on n'obtenait pas de cristaux avant le sixième épuisement même après amorçage. Lorsque tous les produits neutres eurent été enlevés, nous avons acidifié, épuisé à l'éther et extrait ainsi une certaine quantité d'acide.

Cétone inaltérée. — La solution éthérée de la cétone inaltérée a été jointe à l'extrait éthéré du bioxyde de manganèse. Après dessiccation sur du sulfate de soude et distillation de l'éther, le résidu a été fractionné sous 17 mm. ce qui a donné :

90-110°	9gr	110-160°	1gr

La première portion passe sensiblement à 98-102°, point d'ébullition de la cétone initiale dont elle présente d'ailleurs l'odeur. Les dernières gouttes de la deuxième fraction sont assez visqueuses, mais ne prennent pas l'aspect résineux du polymère obtenu dans les premières expériences.

Produits neutres des épuisements 2 à 5. — Les 120 gr. de cétone soumis à l'oxydation ont donné dans ces fractions 62 gr. de matière. Leur ensemble a été repris à l'éther et séché sur du sulfate de soude puis l'éther a été chassé et le résidu fractionné sous 21 mm. Nous avons ainsi obtenu les portions suivantes :

	gr
80-120° (surtout 100-108°)	6
120-185	2
185-188	34
188-198	8
198-260	2
260-280	4
Au-dessus de 280°	1

La portion 185-188° sera examinée plus loin sous le nom de « produit E » et la portion 260-280° sous l'appellation « produit F ».

Produits neutres des épuisements 6 à 12.—Ces produits neutres représentent 35 gr. de matière visqueuse présentant des phénomènes de cristallisation. Ne pouvant isoler les cristaux au moyen d'une assiette poreuse, nous nous sommes résigné à refaire un fractionnement par épuisements progressifs. Ces 35 gr. ont été dissous dans 600 cc. d'eau contenant 12 gr. de soude pour nous replacer dans les mêmes conditions de solubilité. Nous avons fait ainsi 15 épuisements successifs :

Épuisement N°.	Quantité d'éther employée.	Quantité de matière extraite.	Tendance à la cristallisation.	Aspect du produit.
	cc	gr		
1	150	6	Tendance après amorçage	Très onctueux
2	150	4	Se prend péniblement après amorçage	Onctueux
3	150	3	Se prend lentement après amorçage	Assez onctueux
4	150	3	Se prend lentement après amorçage	Peu onctueux
5	300	4	Se prend après amorçage	Assez sec
6	300	4	Se prend rapidement	Sensiblement sec
7	500	2	Id.	Sec
8	500	1	Id.	Id.
9	500	1	Id.	Id.
10	800	1	Id.	Id.
11	800	0,6	Id.	Id.
12	800	0,3	Id.	Id.
13	800	0,3	Id.	Id.
14	1.000	0,2	Id.	Id.
15	1.000	0,1	Id.	Id.

Les portions 1 à 3 ont été mises sur une assiette poreuse, les portions 4 à 6 sur une autre assiette poreuse, les portions 7 à 15 ont été directement mises à cristalliser. Nous avons ainsi obtenu :

	Portions 1 à 3.	Portions 4 à 6.	Portions 1 à 15.
	gr	gr	gr
Brut	13	11	7
Cristaux bruts après essorage sur assiette poreuse	5	5,5	»
Cristaux sensiblement purs après cristallisation dans l'éther	0,6	0,6	2,7
Cristaux moins propres	1,5	1,8	1,0

Finalement nous avons obtenu 2 gr. de cristaux purs fondant à 98-99° (corr.) et 2 gr. sensiblement purs fondant à 98-98°,5. Ces cristaux vont être étudiés sous le nom de « produit D ».

1° *Etude du produit D :*

Analyse. — Matière ($C^{10}H^{14}O^3$), 0gr,1977. — *Trouvé* : H^2O, 0gr,1740 ; H 0/0, 9,78 (th. 9,68) ; CO^2, 0gr,4686 ; C 0/0, 64,63 (th. 64,52).

Mélangé à du glycol provenant de l'oxydation potassique, ce corps a donné les points de fusion suivants :

Mélange des deux produits pulvérisés	98°
Après fusion de ce mélange	97,5

C'est donc le même corps. Nous en avons alors fait le dérivé benzoylé dans la pyridine sur 2 gr. en prenant 2 molécules de chlorure de benzoyle. Après cristallisation dans l'éther le derivé benzoylé a fondu à 140-141° (corr.).

Analyse. — Matière ($C^{17}H^{22}O^4$) 0gr,1795. — *Trouvé* : H^2O, 0gr,1222 ; H 0/0, 7,56 (th. 7,58) CO^2, 0gr,4632 ; C 0/0, 70,37 (th. 70,34).

Il s'est donc formé un dérivé monobenzoylé soit par la fonction alcoolique secondaire soit par la fonction alcoolique primaire. Le rendement en benzoate pur est mauvais, une petite quantité de glycol ayant subsisté.

2° *Etude du produit E.* — Ce produit, qui se présente sous la forme d'un liquide très visqueux, a été tout d'abord soumis à l'analyse :

Analyse. — I (1). Matière, 0gr,1987 ; H^2O, 0gr,1740 ; CO^2, 0gr,4729. — II (2). Matière, 0gr,2017 ; H^2O, 0gr,1835 ; CO^2, 0gr,4850. — III (2). Matière, 0gr,2133 ; H^2O, 0gr,1894 ; CO^2, 0gr,5127. — IV (3). Matière, 0gr,2876 ; H^2O, 0gr,2517 ; CO^2, 0gr,6855. — *Trouvé* : H 0/0, 9,73 ; 10,10 ; 9,86 ; 9,72 ; C 0/0, 64,90 ; 65,60 ; 65,54 ; 64,99. — *Theorie* pour $C^{10}H^{16}O^3$: H 0/0, 9,50 ; C 0/0 71,40. — *Théorie* pour $C^{10}H^{14}O^3$: H 0/0, 9,68 ; C 0/0 64,52.

Le corps attendu, qui était un polymère d'oxyde d'éthylène, ne s'est donc pas formé, et il y a eu production d'un glycol contenant toutefois une petite quantité de cet oxyde d'éthylène dont le point d'ébullition sous la forme trimère n'est que de quelques degrés inférieur à celui du glycol. Nous avons par suite essayé de faire un dérivé benzoylé par la méthode à la pyridine et avons ainsi obtenu

(1) Analyse faite dans un tube de verre.

(2) Analyse faite dans un tube de quartz qui servait pour la première fois après réparation.

(3) Cette analyse a été faite par Mme Ramart à laquelle nous exprimons nos meilleurs remerciements. Elle a été réalisée dans un tube de verre.

un produit visqueux qui, abandonné au froid pendant plusieurs jours dans le vide sulfurique, a déposé des cristaux qui au bout d'une semaine ne se sont plus développés. Les cristaux formés ont été étalés sur de la porcelaine poreuse et y ont été abandonnés au froid pendant plusieurs jours, puis ont été mis à cristalliser dans l'éther. On a ainsi obtenu des cristaux fondant à 141-142° (corr.). La purification a été particulièrement pénible et le rendement en cristaux propres a été très mauvais. On obtient surtout un produit très visqueux contenant le polymère d'oxyde d'éthylène qui souille le glycol et certainement du glycol inaltéré.

Analyse. — Matière ($C^{17}H^{22}O^4$), 0gr,1766. — *Trouvé* : H^2O, 0gr,1210; H 0/0, 7,61 (th. 7,58); CO^2, 0gr,4563; C 0/0, 70,45 (th. 70,34).

Un fait inattendu est que le point de fusion de ce benzoate est à 1 degré près celui du benzoate du glycol cristallisé. Le point de fusion à l'épreuve du mélange a donné :

Par mélange des produits pulvérisés.....	138-140°
Après fusion du mélange.....	140-141

Les deux benzoates sont donc identiques et par suite le glycol liquide et le glycol cristallisé ne forment qu'un seul et même glycol. Le glycol liquide a été alors amorcé avec du glycol solide mais nous n'avons pas obtenu de cristallisation, même au bout de plusieurs semaines. Il semble que la cause de la non-cristallisation réside dans la présence d'une petite quantité d'impureté; le fait de n'avoir pu faire entièrement cristalliser les fractions de tête provenant de l'épuisement des portions 6 à 12 (p. 00), même après amorçage, vient à l'appui de cette hypothèse.

Déshydratation du glycol. — Pour nous assurer d'une autre manière de la constitution du corps ainsi examiné, et aussi pour essayer de relier l'une à l'autre l'oxydation potassique et l'oxydation sodique, nous avons cherché à déshydrater le glycol et à le transformer en oxyde d'éthylène. A cet effet 8 gr. de glycol ont été dissous dans 50 cc. d'éther, auquel on a ajouté ensuite un égal volume d'éther de pétrole de point d'ébullition 60-80° (le glycol est insoluble dans l'éther de pétrole), puis additionnés de 12 gr. d'isocyanate de phényle (th. 10,3). On a fait bouillir pendant 12 heures, mais dès la deuxième heure on pouvait observer un abondant dépôt cristallin qui n'a ensuite augmenté que très peu. Le liquide a été alors séparé des cristaux, puis abandonné à l'évaporation spontanée pour destruction de l'isocyanate en excès. Après disparition du solvant il est resté un mastic blanc d'une telle consistance qu'au bout de 3 jours, malgré de nombreuses

agitations, l'odeur de l'isocyanate était encore plus que nette. Une addition d'eau tiède a éliminé cet excès. L'eau a été écoulée et le mastic blanc a été repris par du benzène, l'oxyde attendu étant à peine soluble dans l'éther de pétrole. Un très fort dépôt cristallin de diphénylurée a subsisté ; on l'a séparé par filtration et le benzène a été chassé jusqu'à réduction à un faible volume. Par refroidissement, un nouveau dépôt de diphénylurée s'est formé et, après filtration de ce dernier, le reste du benzène a été chassé dans le vide. Il est alors resté un produit gommeux tenant en suspension une petite quantité de cristaux. Fractionné sous 22 mm. ce produit a donné les fractions :

160-200 (surtout 165-175) : 2gr 200-270 : 4gr

La portion 160-200° présente tous les caractères extérieurs du polymère d'oxyde d'éthylène obtenu dans l'oxydation en présence de potasse; elle contient une petite quantité de diphénylurée dont quelques cristaux sont visibles dans la masse résineuse très légèrement jaunâtre. La portion 200-270° sent fortement l'isocyanate de phényle. Abandonnée sur un bain-marie bouillant jusqu'à ce que l'odeur ait disparu, soit pendant une heure, elle s'est présentée alors, après refroidissement, sous la forme d'une masse résineuse jaune.

L'étude de la portion 160-200° a montré qu'elle représentait un trimère d'oxyde d'éthylène souillé d'un peu de diphénylurée.

Analyse. — Matière ($C^{10}H^{16}O^{3}$), 0gr,1615. — *Trouvé* : $H^{2}O$, 0gr,1297; H 0/0, 8,92 (th. 9,50); CO^{2}, 0gr,4263; C 0/0, 71,98 (th. 71,40).

Poids moléculaire par cryoscopie dans du benzène déthiophéné purifié par 4 congélations (thermomètre de Baudin au 1/50).

Matière.	Benzène.	Point de congélation du benzène pur.	Point de congélation de la solution.	Δt.	M.
0,6594	35,206	5°39	5°195	0,195	481 ± 26
Théorie pour trimère					504
Théorie pour diphénylurée					212

L'examen de la seconde portion a fait ressortir que les produits supérieurs ne sont pas constitués par des produits de polymérisation d'ordre plus élevé. La mesure du poids moléculaire a donné en effet le nombre 412. Cette fraction 200-270 a alors été refractionnée, ce qui a permis d'obtenir :

180-245 : 2gr 245-260 : 1gr résidu : 1gr

Analyse de la portion 245-260. — Matière ($C^{10}H^{16}O^{3}$), 0gr,1549. — *Trouvé* : $H^{2}O$, 0gr,1052; H 0/0, 7,54 (th. 9,50); CO^{2}, 0gr, 4058; C 0/0, 71,44 (th. 71,40).

Poids moléculaire :

Matière.	Benzène.	Point de congélation du benzène pur.	Point de congélation de la solution.	Δt.	M.
0,7944	30,8825	5°39	5°03	0,36	357

De ces nombres il semble résulter que cette portion est un mélange de polymère, de diphénylurée et du corps F que nous allons étudier maintenant.

Etude du produit F. — Le produit F se présente sous la forme d'une substance filamenteuse. La valeur élevée du point d'ébullition a fait penser que ce corps devait représenter un produit contenant deux noyaux cyclohexaniques.

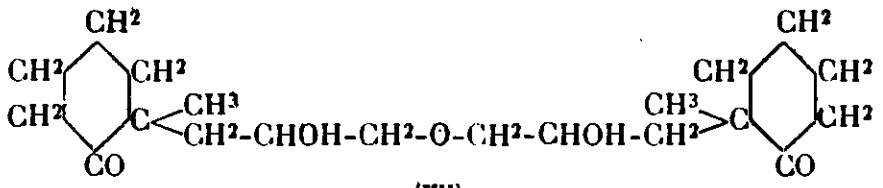
Analyse. — Matière ($C^{20}H^{34}O^5$), 0gr,2073. — *Trouvé* : H^2O, 0gr,1873; H 0/0, 10,04 (th. 9,60) ; CO^2, 0gr,5190; C 0/0, 68,27 (th. 67,80).

Poids moléculaire :

Matière.	Benzène.	Point de congélation du benzène pur.	Point de congélation de la solution.	Δt.	M.
0,9455	31,1116	5°39	4,97	0,42	362 ± 7

Théorie pour $C^{20}H^{34}O^5$ 354

Le corps F semble donc être le produit de formule VII qui a pu se former lors de la distillation par action du glycol



(VII).

sur le polymère d'oxyde d'éthylène par une réaction identique à celle de Wurtz (1).

Etude de l'acide. — Cette troisième opération nous a donné 20 gr. d'un acide constitué par un liquide brunâtre extrêmement épais.

Nous avons cherché à déterminer la constitution de cet acide en le transformant en éther méthylique sous l'influence de l'acide chlorhydrique et en faisant la disemicarbazone de cet éther. 13 gr. d'acide nous ont donné 10gr,5 d'éther et 2 gr. d'acide ont été récupérés. Ce dernier se présentait alors sous la forme d'un liquide à peine brunâtre.

Analyse. — I. Matière, 0gr,2352; H^2O, 0gr,1670; CO^2, 0gr5115. — II. Matière, 0gr,2404; H^2O, 0gr,1702; CO^2, 0gr,5239. — *Trouvé* : H 0/0, 7,88 et 7,86; C 0/0, 59,30 et 59,43. — *Théorie* pour acide lactique : H 0/0, 8,00; C 0/0, 60,00. — *Théorie* pour acide pyruvique : H 0/0, 7,07; C 0/0 60,61.

(1) Wurtz, *C. R.*, 1859, t. 49, p. 813.

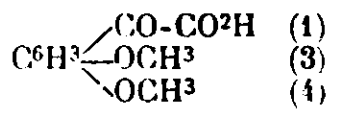
La semicarbazone a été faite sur 3 gr. d éther brut mais nous n'avons obtenu qu'un liquide visqueux contenant de l'azote, qui n'a pas cristallisé.

N'ayant pas obtenu de disemicarbazone nous avons de nouveau essayé de démontrer la présence du groupe CHOH par l'isocyanate de phényle. Dans ce but, les 7 autres grammes d'acide ont été traités par 6 gr. d'isocyanate de phényle en tube scellé pendant 20 heures au sein du toluène, en chauffant au bain-marie bouillant. A l'ouverture du tube, l'existence d'une poche de gaz sous pression a fait perdre la majeure partie de la matière. Dans ce qui a été récupéré, nous n'avons retrouvé que de l'acide inaltéré et un peu de diphénylurée.

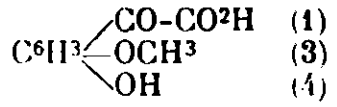
L'acide récupéré ayant une teinte faiblement brunâtre a été analysé.

Analyse. — Matière, 0gr,1487. — *Trouvé* : H^2O, 0gr,1037; H 0/0, 7,75; CO^2, 0gr,3264; C 0/0, 59,86.

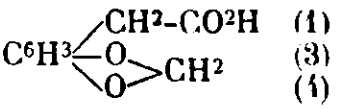
Il ne nous a donc pas été possible de déterminer la nature exacte de cet acide. *A priori* il devrait correspondre à une forme pyruvique, car on sait que le lactate de calcium, traité en solution aqueuse par du permanganate à 4 0/0, donne du pyruvate de calcium (1). D'autre part, l'oxydation permanganique du méthyleugénol a conduit à l'acide vératroylcarbonique (2) :



celle de l'acéteugénol à l'acide vanilloylcarbonique (3) :



celle du safrol par contre à l'acide α-bomopipéronylique (4) :



pour ne citer que les produits acides.

(1) Beilstein et Wiegand, *Ber.*, 1884, t. 17, p. 840.
(2) Tiemann et Matsmoto, *Ber.*, 1878, t. 11, p. 142.
(3) Tiemann, *Ber.*, 1891, t. 24, p. 2877.
(4) Tiemann, *Ber.*, 1891, t. 24, p. 2879; Wagner, *Ber.*, 1891, t. 24, p. 3188.

N° 58. — Sur le dosage de l'hydrogène et sa séparation des hydrocarbures forméniques, à l'aide du chlorure palladeux; par MM. J. A. MULLER et A. FOIX.

(18.5.1922.)

On sait que l'hydrogène peut être séparé des hydrocarbures forméniques en faisant agir le mélange gazeux contenant de l'hydrogène et des hydrocarbures saturés sur une solution aqueuse de chlorure palladeux.

La réaction qui se produit est la suivante :

$$PdCl^2 + H^2 = 2HCl + Pd$$

Cette réaction, qui se produit dès la température ordinaire, est beaucoup plus rapide vers 50 à 60°.

Comme en présence d'un excès de chlorure palladeux, il ne saurait se produire de quantités notables de palladium hydrogéné, nous avons cherché à doser l'hydrogène absorbé en déterminant la masse de palladium précipité.

Après quelques tâtonnements, nous nous sommes arrêtés à la façon d'opérer suivante.

L'hydrogène, ou le mélange gazeux contenant de l'hydrogène, est transvasé sur la cuve à eau, dans un petit flacon, d'une centaine de centimètres cubes de capacité, bouché à l'émeri et plein d'eau distillée bouillie et froide ; puis on introduit dans le flacon, pour un volume d'hydrogène présumé inférieur à 15 ou 16 cc., un petit tube, bouché à l'une de ses extrémités et contenant un centimètre cube d'une solution aqueuse de 138 mgr. de chlorure palladeux (1).

Après avoir mélangé le contenu du tube au liquide du flacon, préalablement bouché, on plonge ce dernier, en immergeant le goulot, dans l'eau distillée bouillie d'une capsule d'environ un litre et, après avoir couvert la capsule à l'aide d'une serviette, on maintient le système vers 50 à 60°, jusqu'à absorption complète de l'hydrogène, en ayant soin d'agiter de temps à autre le liquide du flacon de façon à provoquer l'immersion des pellicules de palladium qui se déposent à sa surface. Même à la température d'une cinquantaine de degrés, l'absorption de l'hydrogène est encore assez lente. Nous avons fait quelques déterminations pour nous

(1) Le chlorure palladeux employé a été préalablement dissous dans l'acide chlorhydrique fumant, puis la solution a été évaporée à sec, vers 70°. Le résidu a été repris par un peu d'acide chlorhydrique, puis par l'eau.

rendre compte de la vitesse d'absorption de l'hydrogène pur dans les conditions des expériences ; voici les résultats obtenus, les volumes étant ramenés dans les conditions normales :

Volume d'hydrogène mis dans le flacon.	Volume restant au bout du temps t.		
	cc		
15cc,58	0,4	après 24 h.,	vers 50°
—	0,3	— 32 h.,	— 50
—	0,07	— 48 h..	— 50
—	0,0	— 96 h.,	— 50
15cc,27	0,2	— 24 h.,	— 55
—	0,03	— 40 h.,	— 55
—	0,0	— 64 h.,	— 55

Ainsi, en un jour les 97,5 de l'hydrogène ont été absorbés, vers 50° et les 98,7 vers 55°. L'absorption des dernières traces d'hydrogène est toujours lente, parce que la surface de contact du gaz avec le liquide devient de plus en plus petite. Quand l'hydrogène est mélangé à un gaz non absorbable, la vitesse d'absorption, pour une même surface de contact et une même température peut être considérée comme proportionnelle à la pression partielle de l'hydrogène dans le mélange gazeux et pour avoir une absorption pratiquement totale de l'hydrogène, il peut falloir une huitaine de jours. En tous cas, on continuera encore de chauffer pendant quelques jours après qu'on aura constaté qu'il ne se forme plus sensiblement de pellicules à la surface du liquide.

Le palladium précipité se pèse, en partie, après dessiccation sur l'acide sulfurique, puis, en chauffant dans le vide ; le reste du précipité, qui ne représente que quelques milligrammes, est pesé à l'état d'oxyde palladeux. A cet effet, la majeure partie du précipité est déposée, après lavage à l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique et à l'eau, dans une petite nacelle tarée qu'on introduit, après dessiccation sur l'acide sulfurique, dans un tube à essais où l'on fait ensuite le vide à l'aide d'une trompe à eau, puis on chauffe modérément le tube avec une lampe à alcool ; le poids ainsi trouvé ne diffère, en général, pas sensiblement de celui obtenu après simple dessiccation à froid. La partie du précipité non contenue dans la nacelle est recueillie sur un filtre ; une fraction de ce précipité adhère assez fortement au verre du flacon et du tube ayant contenu le chlorure palladeux et il faut nettoyer parfaitement ce tube à l'aide de papier ne laissant pas de cendres à l'incinération ; quant au flacon, on le nettoie en y introduisant un peu de papier avec de l'eau, puis agitant énergiquement : la pulpe du papier s'empare ainsi de la totalité du précipité de palla-

dium adhérant au verre. Après lavage et séchage, le filtre est incinéré à une température rouge sombre ; le poids du résidu, qui n'atteint généralement que quelques milligrammes, multiplié par 0,913 (1) donne le poids de palladium correspondant.

Voyons maintenant les résultats obtenus en opérant d'abord avec de l'hydrogène pur, puis avec des mélanges d'hydrogène et de méthane ou d'éthane.

L'hydrogène utilisé a été préparé en faisant bouillir, dans un petit ballon muni d'un tube abducteur, de l'eau pure, acidulée par l'acide chlorhydrique, en présence de zinc pur et de quelques fragments de fils de platine; au bout de quelque temps, l'air est rigoureusement expulsé et on recueille le gaz, dont le dégagement est lent, sur une petite cuve à eau, dans une éprouvette pleine d'eau bouillie. Les mesures ont été faites sur la cuve à eau, avec une éprouvette graduée vérifiée et en retranchant, des volumes lus au bas du ménisque, le volume de la gaine d'eau due à la capillarité; ce volume, pour notre éprouvette dont 20 cc. occupaient une longueur de $19^{cc},3$, était de $0^{cc},125$.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus :

Volume d'hydrogène à t^o et H mm.	Vol. d'hydrogène à 0° et 760 mm.	Masse de pallad. précip.	Valeur du rapport.
V_t	V_0	m	$\frac{V_0}{m}$
cc mm	cc	mgr	
16,79 à 16°0 et 749,6.....	15,36	64,2	0,239
16,63 à 14,1 et 759,6.....	15,55	65,0	0,239
16,33 à 15,3 et 762,0.....	15,24	64,0	0,240
13,98 à 14,0 et 764,0.....	13,16	55,0	0,239
8,74 à 14,7 et 755,5.....	8,13	33,5	0,242

La valeur moyenne du rapport $\frac{V_0}{m}$ est 0,240 ; ce rapport est un peu supérieur à celui qui correspond à la réaction :

$$PdCl^2 + H^2 = 2HCl + Pd$$

qui n'exige que $0^{cc},2105$ d'hydrogène par milligramme de palladium précipité. La différence provient sans doute principalement de ce que, malgré l'excès de chlorure palladeux, il reste un peu d'hydrogène occlus dans le palladium précipité.

D'ailleurs, au point de vue analytique, l'essentiel est que le rapport $\frac{V_0}{m}$ soit constant, comme le montre le tableau précédent.

(1) Ce coefficient, trouvé par expérience, est un peu moindre que celui (0,930) qui correspond au sous-oxyde Pd^2O.

Après avoir déterminé la valeur du rapport dont il s'agit, en employant l'hydrogène pur, on a cherché si ce rapport reste le même quand l'hydrogène est mélangé à du méthane.

Le méthane employé a été préparé en faisant réagir sur l'eau, à chaud, le carbure d'aluminium du commerce. Le gaz ainsi obtenu n'est pas pur; on l'a chauffé pendant une semaine, vers 50°, avec un excès d'une solution de chlorure palladeux avant de l'utiliser. Pendant le chauffage, il s'est précipité 39 mgr. de palladium pour 110 cc. environ de gaz dans les conditions normales. Le gaz, après traitement par le chlorure palladeux, ne contenait pas d'hydrocarbures absorbables par l'acide sulfurique fumant et il a donné, par combustion sur l'oxyde cuivrique, son propre volume d'anhydride carbonique.

Voici les résultats obtenus dans l'action de l'hydrogène sur le chlorure palladeux, en présence de méthane :

Volume d'hydrogène à $t°$ et H mm.	Vol. d'hydrog. à 0° et 760 mm.	Volume de méthane.	Masse de pallad. précip.	Valeur du rapport.
V_t	V_0	V'_0	m	$\frac{V_0}{m}$
cc mm	cc	cc	mgr	
8,39 à 19°5 et 757,8 ...	7,63	8,58	31,3	0,244
9,90 à 15,0 et 750,9 ...	9,11	11,25	37,5	0,243
7,89 à 18,4 et 752,5 ...	7,17	14,86	29,5	0,243
5,79 à 20,0 et 757,1 ...	5,25	22,45	21,3	0,246

Examinons, en dernier lieu, les mélanges d'hydrogène et d'éthane.

L'éthane a été préparé par l'action du zinc-éthyle sur l'eau. A cet effet, on introduit dans un petit tube d'environ 7 mm. de diamètre, fermé par un bout et plein d'anhydride carbonique, environ un demi-centimètre cube de zinc-éthyle à l'aide d'une pipette, puis, après avoir préparé un flacon plein d'eau bouillie qu'on a renversé sur l'eau d'une capsule assez spacieuse et muni le goulot du flacon d'un entonnoir, on plonge le petit tube dans l'eau de la capsule et on l'amène sous l'entonnoir, de façon à recueillir le gaz qui se dégage.

Le gaz ainsi obtenu ne donne pas trace de pellicules noires par séjour prolongé, vers 50°, en présence d'une solution de chlorure palladeux.

D'autre part, son volume ne change pas, ou sensiblement, quand on le laisse un jour en contact avec l'acide sulfurique fumant; enfin il fournit, par combustion sur l'oxyde cuivrique, deux fois son volume d'anhydride carbonique.

Les expériences suivantes ont été faites, comme celles relatives

aux mélanges de méthane et d'hydrogène, en chauffant pendant une semaine vers 50° les mélanges d'éthane et d'hydrogène :

Volume d'hydrogène à $t°$ et H mm. V_t	Vol. d'hydrog. à 0° et 760 mm V_0	Volume d'éthane V_0	Masse de pallad. précip. m	Valeur du rapport. $\frac{V_0}{m}$
cc mm	cc	cc	mgr	
15,66 à 14°3 et 766,2..	14,76	11,95	62,0	0,238
15,86 à 16,5 et 751,2..	14,51	16,11	62,1	0,235
6,16 à 15,7 et 745,2..	5,88	14,95	24,6	0,239

Conclusion. — Il résulte des déterminations précédentes qu'en opérant dans les conditions indiquées, l'hydrogène peut être dosé et séparé des hydrocarbures forméniques et en comptant, en présence d'un excès de chlorure palladeux, 0cc,24 d'hydrogène, à 0° et 760 mm., par milligramme de palladium précipité.

N° 59. — Sur le dosage de petites quantités d'or, à l'état d'or colloïdal, par la méthode colorimétrique; par MM. J.-A. MULLER et A. FOIX.

(18.5.1922).

Dans un mémoire sur le dosage volumétrique du mercure, après précipitation préalable de ce métal, en milieu alcalin iodé, par l'aldéhyde formique, l'un de nous (1) avait signalé une belle coloration pourpre d'or colloïdal qui peut prendre naissance, en pareil milieu, en présence d'or et de formol. Nous avons repris les essais, tentés dès cette époque, pour appliquer cette remarque au dosage colorimétrique de l'or et c'est le résumé des recherches faites à ce sujet que nous présentons aujourd'hui à la Société chimique.

Des essais préliminaires nous ont d'abord appris qu'au lieu d'opérer en milieu alcalin iodé, — comme on l'avait d'abord fait, — il est préférable d'effectuer la réduction en milieu simplement alcalin, mais en solutions très étendues. En opérant ainsi avec des solutions aqueuses dont la richesse en or ne dépasse pas notablement 1/40.000, en présence de 1 cc. de soude à 20 0/0 et 1 cc. de formol commercial à 40 0/0, on obtient des colorations d'un bleu foncé qui sont faciles à comparer au colorimètre.

En comparant une solution contenant 1 mgr. d'or dans 40 cc. avec la même solution étendue de trois volumes d'eau pure, on a trouvé qu'une épaisseur de 19mm,5 de la liqueur concentrée équivaut à une épaisseur de 78 mm. de la solution étendue. De même,

(1) J.-A. MULLER. Sur le dosage volumétrique du mercure dans ses minerais. (Ce recueil, 1907 (4), t. 1, p. 1172, en note.)

en comparant une solution à 1/40.000 d'or à la même solution étendue d'un volume d'eau pure on a trouvé, pour l'équivalence des teintes, les résultats suivants :

Solution	
concentrée.	étendue.
mm	mm
35,0	70,2
25,0	49,9
20,0	39,8
15,0	29,6
10,0	19,7

Ainsi, pour les solutions aqueuses ne contenant pas plus de 1/40.000 d'or et dans les mêmes conditions, l'intensité des teintes est proportionnelle aux richesses des solutions en or. Il en résulte qu'en comparant la teinte d'une solution colloïdale d'or avec celle, plus intense, obtenue en mélangeant à 37cc,9 d'eau pure, 0cc,1, — exactement mesuré à l'aide d'une pipette divisée par centièmes de centimètre cube, — d'une solution de chlorure aurique, contenant 1 mgr. d'or, avec 1 cc. de soude à 20 0/0 et 1 cc. de formol à 40 0/0, on peut en déduire la richesse en or de la solution colloïdale expérimentée.

Sans doute faut-il, pour pouvoir admettre l'égalité de la richesse en or d'une solution donnée et d'une solution type, que la couleur des deux solutions soit la même, ce qui peut ne pas se présenter exactement, car cette couleur dépend en particulier de la grosseur des particules colloïdales, grosseur qui peut ne pas être la même quand les conditions de formation des pseudo-solutions ne sont pas identiques. Quand les différences sont petites, on les corrige en interposant sur les trajets des faisceaux lumineux des verres colorés; mais en opérant ainsi c'est toujours au détriment de la précision des mesures.

Certains éléments dont les oxydes sont solubles dans la soude et dont les solutions alcalines ne sont pas réduites par le formol, tels que le plomb, le zinc et l'aluminium, ne gênent pas notablement; cependant les couleurs des pseudo-solutions d'or ne sont pas identiques, en présence de ces éléments, à celles des solutions types, ce qui nécessite, pour les comparaisons, l'usage de verres colorés. Avec des proportions de plomb, de zinc et d'aluminium respectivement égales à 100, 40 et 17, pour une partie d'or, l'erreur, par défaut, ne dépasse pas l'ordre des centièmes en utilisant respectivement des verres bleus, rouges et orangés. D'autres éléments ou leurs composés sont plus gênants; c'est ainsi que la

présence d'une solution alcaline de $0^{gr},5$ d'anhydride arsénieux empêche la formation d'or colloïdal par addition de formol dans une solution au 40 millième de ce métal.

Le mercure ou ses composés se séparent facilement de l'or par calcination; on reprend le résidu par l'eau régale dont on chasse ensuite l'excès. Il en est de même de tous les éléments ou leurs composés qui peuvent se séparer de l'or par simple calcination, tels que le soufre, l'arsenic, etc.

L'argent se sépare de l'or par le chlorure de sodium employé en *très léger* excès; la comparaison avec le type nous a donné des résultats exacts.

Le platine se sépare à l'état de chloroplatinate, en employant la méthode classique, la solution alcoolique contenant l'or est évaporée à sec et on reprend par l'eau régale dont on chasse l'excès.

A la comparaison, la solution colloïdale est plus grise que la solution type, probablement à cause de la présence d'une trace de platine, mais la comparaison, en utilisant un verre rouge, nous a donné des intensités égales, à 1 0/0 près.

Plus difficile que les précédentes est la séparation de l'or et du palladium. La séparation à l'état de cyanure ou d'iodure palladeux ne nous a pas donné de bons résultats.

D'après W. Treadwell (1), l'or se sépare très bien du palladium par voie électrolytique. La solution chlorhydrique des deux métaux est additionnée d'un excès d'acétate d'ammonium et on électrolyse sous 0,7 volt avec une intensité du courant égale à 3 à 4 centièmes d'ampère, vers 50° de température. L'or déposé sur une cathode en platine peut ensuite en être complètement séparé par traitement, en présence de l'air, avec une solution de cyanure de potassium. La solution aureuse est évaporée à sec et le résidu est calciné modérément au rouge; on reprend par quelques gouttes d'eau régale dont on chasse l'excès. La comparaison colorimétrique de la solution avec une solution type nous a donné des teintes identiques.

Reste à examiner la séparation de l'or des éléments de son groupe analytique. La méthode classique consiste, on le sait, à traiter les sulfures par le chlore, au rouge très sombre; mais il est nécessaire, pour cela, d'observer certaines précautions. Le mélange des sulfures bien secs doit être rassemblé en une petite masse, dans une nacelle en porcelaine qui est ensuite introduite

(1) *Helv. Chim. Acta*, t. 4, p. 363 et *Bull. Soc. Chim.*, 1921, t. 2, p. 1609.

dans le tube à traitement par le chlore pur; on ne commence à chauffer progressivement le tube que quand ce dernier est complètement purgé d'air, en modérant alors beaucoup la vitesse de passage du chlore. Après l'action de ce métalloïde, le faible résidu d'or qui, dans nos essais, n'a jamais dépassé 1 mgr., est repris par l'eau régale dont on chasse ensuite l'excès, pour comparer la solution étendue, alcalinisée et traitée par le formol, avec une solution type contenant 1 mgr. d'or et préparée quelques moments avant son utilisation. En observant sensiblement toutes ces précautions, nous avons obtenu des résultats exacts, à quelques centièmes près, avec l'arsenic, l'antimoine, l'étain, le molybdène et le tungstène, mais les résultats ont été notablement moins bons avec le vanadium, employé à l'état de sulfure de vanadyle.

Le dosage de l'or par la méthode colorimétrique, dont il vient d'être question, rend surtout des services quand il s'agit de déterminer rapidement, — comme il arrive souvent en minéralogie appliquée, — de petites quantités d'or dans une roche.

ERRATA

Bulletin, t. **31**, p. 296 (avril 1922), ligne 4 en bas. *Au lieu de* : $T_1 + T' = 1$, *lire* : $T_1 + T_f = T_e$.

Bulletin, t. **31**, p. 587, ligne 18. *Au lieu de* : de faire un essai, *lire* : de faire, si cela est possible, un essai ;

P. 588, ligne 10. *Avant les mots* : Le mode opératoire, *ajouter* : ces faits sont importants dans la détermination du pouvoir diastasique de la sucrase. Dans ce cas, le mode...

LES PROGRÈS RÉCENTS

DANS

LA CHIMIE DU CARBONE ET DE LA HOUILLE

Conférence faite devant la Société Chimique de France, le 26 mai 1922

Par M. Daniel FLORENTIN

Le carbone impur, sous ses différentes formes : charbon de bois, charbon de sucre, noir de fumée, graphite, combustibles minéraux, etc., constitue l'une des matières premières indispensables à l'industrie et à la chimie en particulier. C'est, en effet, le carbone ou plutôt les substances carbonées qui, en se combinant avec l'oxygène, fournissent l'énergie calorifique qui, transformée à l'aide de machines, donne la majeure partie de l'énergie nécessaire à l'humanité. Or, on a pu dire, avec quelque vérité, que le pays le plus civilisé était celui qui disposait, par tête d'habitant, de la plus grande quantité d'énergie. Il est donc de première importance, pour une nation, d'utiliser au mieux ses sources d'énergie, et en particulier l'énergie potentielle contenue dans les combustibles minéraux.

Rappelons que c'est de ceux-ci que l'on tire à peu près exclusivement les hydrocarbures benzéniques et leurs dérivés, bases d'industries chimiques prospères.

La recherche de la constitution des combustibles minéraux présente, outre un intérêt spéculatif très attachant, une très grande importance pratique. La connaissance de l'action des différents agents physiques et chimiques sur la houille, en particulier, peut permettre, et a déjà permis comme nous le verrons, d'en tirer des matières de la plus grande utilité, tant au point de vue des arts mécaniques que pour l'industrie chimique. Tout progrès dans la connaissance de la constitution des combustibles permet de diriger avec plus de sûreté les recherches industrielles, d'en susciter même de nouvelles ; à notre point de vue, ces recherches

ont ceci de particulièrement attachant qu'elles s'adressent à des substances abondantes et touchant de si près à une foule d'industries que le moindre perfectionnement réalisé a des répercussions énormes sur l'industrie en général.

Le Laboratoire municipal de chimie de Paris ayant été appelé, au moment de la disette des combustibles, à s'occuper de cette question, son directeur, M. Kling, m'a demandé de recueillir la bibliographie concernant cette question. C'est ce travail qui a servi de base à la présente causerie.

Le champ des recherches qui ont été entreprises sur ces questions est déjà si vaste que nous sommes quelque peu effrayé d'essayer de l'explorer rapidement ce soir. On voudra bien nous excuser si nous ne traitons que les grandes lignes de ce sujet, mais la bibliographie que nous publierons permettra, nous l'espérons, à ceux que cette question intéresserait, de compléter utilement leur documentation.

I. — Le carbone

Formation du diamant. — Les expériences successives qu'ont poursuivies les chimistes, depuis Moissan, pour obtenir du diamant autrement qu'à l'état microscopique, n'ont donné, à vrai dire, aucun résultat.

En 1907, C. A. Parsons n'a pu, malgré une très haute pression (100 tonnes par pouce carré) transformer, sous l'action d'un courant électrique puissant, le carbone qu'en graphite. Récemment, le même auteur a soumis un mélange convenable d'acétylène et d'oxygène à une pression momentanée de 15.000 atmosphères, et à une température très élevée, sans obtenir de diamant ; d'autres expériences analogues lui ont montré que la présence de fer serait indispensable pour convertir le graphite en diamant.

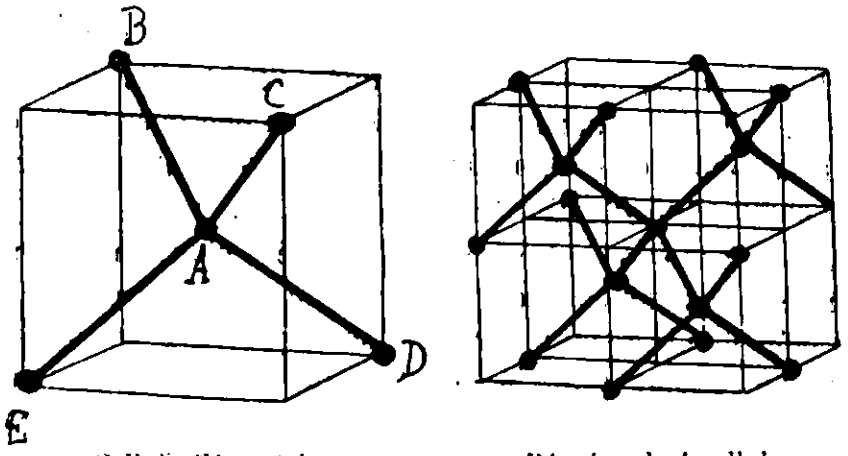
D'après F. Fischer, à moins d'opérer sous des pressions très élevées, la transformation du carbone en diamant n'a lieu qu'au-dessous de 700° ; au-dessus de cette température c'est du graphite qui se produit. Il attribue la petite taille des diamants jusqu'ici obtenus, au fait, qu'à 700°, le fer contenant le carbone en solution est complètement solidifié, de sorte que le carbone ne peut se séparer qu'en cristaux minuscules. Pour obtenir des cristaux volumineux, il serait nécessaire de trouver une substance dissolvant le carbone et encore liquide à 700°.

Structure du diamant, du graphite et des autres variétés de carbone. — Les beaux travaux de Laüe, de W. H et de W. L.

Bragg, ceux plus récents de Hull, de Debye et Scherrer, ont permis de préciser la structure des cristaux. Rappelons que les méthodes en question sont basées sur le fait que les cristaux jouent, vis-à-vis des rayons X, ondes électro-magnétiques de très courte longueur d'onde, le même rôle que les réseaux remplissent vis-à-vis de la lumière visible. Les méthodes d'investigation récentes ont permis de pénétrer au cœur même de la molécule et de donner le schéma de l'arrangement des atomes en son sein, de mesurer même la distance séparant les atomes les uns des autres ; ces méthodes si fécondes en résultats surprenants, viennent d'être appliquées aux cristaux organiques, et en particulier aux hydrocarbures benzéniques : benzène, naphtalène, acénaphtène, etc.

Dès 1914, W. H. et W. L. Bragg ont pu indiquer la structure du diamant qui, chose curieuse, s'est révélée tétraédrique, c'est-à-dire identique à celle qu'avaient imaginée les chimistes pour le carbone.

Structure du diamant d'après W. H. et W. L. Bragg.



Cellule élémentaire. Réunion de 4 cellules élémentaires.

Dans le modèle de W. H. et W. L. Bragg, on représente le diamant comme constitué par une série de cellules cubiques élémentaires ; au centre de chacune d'elle est placé un atome entier de carbone et aux 4 sommets, marqués B, C, D et E, quatre quarts d'atome, disposés suivant un tétraèdre ; dans le modèle complet le rapprochement de quatre cellules a pour effet de fournir avec les 1/4 d'atome un atome entier, et ainsi de proche en proche. Dans ce modèle, chaque atome de carbone est donc lié à quatre autres atomes ; dans l'espace, ces atomes forment des couches plissées qui constituent les plans de clivage du cristal.

Debye et Scherrer d'une part, Hull d'un autre côté, ont étudié également la structure du graphite; sans entrer dans la discussion que comporterait les petites différences entre les deux modèles, imaginés par les auteurs précités, on peut estimer que, dans le graphite, les atomes sont distribués sur des plans horizontaux suivant le type des cellules d'abeille; l'arête des hexagones est de 1,45 U. A. et la distance entre deux strates contigües de 3,40 U. A. Le graphite est donc constitué par des molécules à 6 atomes de carbone disposés en hexagone.

Aussi, Debye et Scherrer considèrent que, tandis que le diamant est le prototype des composés organiques aliphatiques, le graphite appartient à la série aromatique (1), chacun de ses atomes ayant 3 valences principales dans un même plan horizontal et une 4e valence dirigée vers le haut et vers le bas et reliant les différentes strates entre elles.

Il y a lieu de remarquer que, dans le graphite, les liaisons entre les atomes d'une strate sont au moins aussi énergiques que dans le diamant, mais dans celui-ci les atomes sont répartis beaucoup plus symétriquement et la distance entre 2 strates n'est que 1.54 U. A. Aussi le diamant constitue-t-il l'une des substances les plus dures et les moins compressibles (2), tandis que, dans le graphite, dont les couches successives sont peu liées les unes aux autres, la cohésion est diminuée à un tel point que ce corps est utilisé comme lubrifiant.

Debye et Scherrer ont également étudié le charbon «amorphe», d'origine végétale; celui-ci leur a fourni un spectre dont 3 des raies coïncident avec les raies spécifiques du graphite. Ces auteurs en concluent que la structure du charbon est analogue à celle du graphite, mais que le charbon est constitué par des molécules polyatomiques (contenant 20 atomes et plus) ayant l'aspect de minces feuillets à structure de graphite.

Les dernières recherches chimiques effectuées sur les différentes variétés de carbone ont pleinement confirmé les découvertes précédentes.

(1) D'après Debye et Scherrer, la molécule de benzène (cristal) aurait la forme d'une tablette hexagonale, le côté de l'hexagone régulier ayant la longueur 6,02 U. A et l'épaisseur de la tablette étant de 1,19 U. A.

(2) D'après L. H. Adams (*J. Wash. Ac. Sciences*, 1921, t. 11, p. 45), la compressibilité du diamant serait de $0,16 \times 10^{-6}$ par megabar, pour des pressions comprises entre 4.000 et 10.000 megabars, tandis que celle du graphite est de 3×10^{-6}, et celle de l'acier : $0,6 \times 10^{-6}$.

Oxydation du graphite et du carbone « noir ». — On sait depuis longtemps que l'action des corps oxydants permet de distinguer les différentes variétés allotropiques du carbone.

Alors que l'acide nitrique concentré, additionné de chlorate de potassium, laisse inaltéré le diamant, le graphite et le charbon de bois, par contre, subissent des transformations plus ou moins profondes.

L'oxydation du graphite a de nouveau été étudiée récemment par V. Kohlschutter. Cet auteur a utilisé un graphite exempt de cendres et préparée électriquement. L'oxydation fut réalisée, à froid, à l'aide d'un mélange sulfonitrique additionné de chlorate de potassium et dans des conditions aussi constantes que possible; en soumettant le graphite a des traitements répétés par ce mélange, on voit sa coloration varier du vert au brun, puis il passe au jaune, tandis que sa teneur en carbone diminue continuellement. Après cinq oxydations, l'oxyde graphitique obtenu possède la composition :

C 0/0	54.4
H 0/0	2.14
O 0/0	45.46

qui correspond sensiblement à la formule : $C^{12}H^{6}O^{8}$.

La coloration variable des acides graphitiques obtenus semble dépendre de leur degré de polymérisation, les moins colorés étant les plus dépolymérisés.

Quand on chauffe brusquement les oxydes graphitiques, ils explosent avec violence; cependant, si l'élévation de température est lente, la décomposition peut être tranquille; le résidu de la décomposition est constitué par un charbon ayant l'aspect et les propriétés de la suie, mais, comprimé, il se rapproche du graphite; si la décomposition se produit sous pression, le caractère graphitique du résidu est plus accentué; réduits par des sels réducteurs, tel que le chlorure ferreux, les oxydes graphitiques fournissent un carbone à caractère graphitique qui, oxydé à nouveau, redonne un oxyde graphitique.

D'autre part, on a montré que les différents graphites donnaient des oxydes graphitiques semblables.

Les faits précédents montrent qu'il n'existe aucune ligne de démarcation nette entre le graphite et les autres variétés de carbone (noir de fumée, suie, etc...).

Des recherches récentes de Kohlschutter et Naëgeli ont montré que la formation du graphite et du carbone amorphe dans les

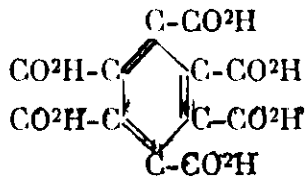
réactions était d'ordre « topochimique », c'est-à-dire dépendait de l'état du lieu de réaction. Si l'on réalise par exemple la décomposition :

$$2CO \rightleftarrows CO^2 + C$$

on obtient, suivant la nature du métal ou des corps en présence, soit du graphite, soit du carbone amorphe.

Cependant, le charbon de bois semble subir une oxydation plus profonde. Dickson et Easterfield ont montré, en 1898, que le charbon de bois, bien carbonisé, se dissolvait complètement dans l'acide nitrique fumant, après 24 heures d'ébullition. En étendant d'eau, il se dépose une matière noire qui, oxydée de nouveau, par le permanganate de potassium en milieu alcalin, donne de l'acide oxalique et de l'acide mellique ; dans la solution existe de l'acide mellique en grande quantité ; on peut isoler en effet jusqu'à 25 0/0 du poids du charbon de mellate d'ammoniaque (1).

Nous rappellerons que l'acide mellique, extrait pour la première fois par Klaproth de la pierre de miel (2), n'est autre que l'acide benzène-hexacarbonique :



$C^{12}H^6O^{12}$

Cette réaction confirme donc d'une manière irréfutable la présence de noyaux benzène dans le carbone.

Remarquons également que les tissus végétaux pourraient conduire à l'obtention de benzène, car l'acide mellique, chauffé avec de la chaux, fournit du benzène.

Jusqu'ici, on n'a pas établi la relation qui existe entre les oxydes graphitiques et l'acide mellique. Cette étude, ainsi que celle relative à la manière de se comporter des différentes variétés de carbone vis-à-vis des oxydants, complèterait très heureusement nos connaissances sur les propriétés des différentes variétés de carbone.

Nous devons signaler, également, l'action de l'air et de l'oxy-

(1) Précédemment, Veraguil avait indiqué que ce même acide se formait dans la préparation de l'anhydride sulfureux par action de l'acide sulfurique sur le charbon (*Bull. Soc. chim.* (3), 1894, t. 11, p. 120) ; il s'agit ici d'une véritable oxydation du charbon par l'acide sulfurique concentré.

(2) La pierre de miel ou mellite se trouve sous forme de pyramides quadratiques dans certains gisements de lignite.

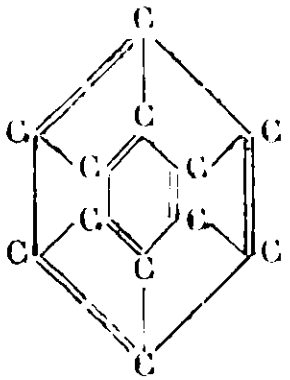
gène sur le carbone qui a fait l'objet d'études de Rhead et Wheeler en 1912 et 1913. L'opinion courante est que la combustion du charbon peut s'exprimer par les deux équations :

(1) $$C + O^2 = CO^2$$

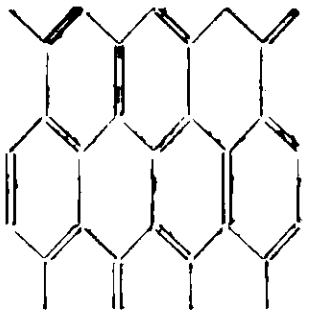
(2) $$CO^2 + C = 2CO$$

En réalité, jusqu'aux travaux de Rhead et Wheeler, la question de savoir si l'oxydation du carbone fournit tout d'abord de l'anhydride carbonique ou de l'oxyde de carbone resta fort controversée. Les recherches de ces auteurs ont montré, qu'à toutes températures, ces deux gaz se forment *simultanément*; en particulier à basse température, il se forme : 1° de l'oxyde de carbone dans des conditions qui excluent la réaction (2) ci-dessus; 2° de l'anhydride carbonique en quantité telle qu'il ne peut provenir de l'oxydation de l'oxyde de carbone.

L'étude de la vitesse d'oxydation de l'oxyde de carbone et la discussion détaillée de leurs expériences a conduit ces auteurs à admettre que l'oxygène se fixait tout d'abord sur le carbone pour donner un complexe d'addition physico-chimique. Ils font remarquer que cette addition peut s'expliquer si l'on admet que la molécule de carbone a une structure analogue à celle imaginée par Dewar (1) :



Structure du carbone (Dewar).



Structure du carbone (Aschan).

ou plutôt par Aschan (2) qui a montré que la structure de Dewar était en désaccord avec la théorie des tensions, le schéma de Dewar impliquant une tension moléculaire considérable, incompatible avec la stabilité du carbone; c'est pourquoi cet auteur a assigné plutôt au carbone une constitution consistant en un certain nombre de noyaux benzéniques groupés en « nids d'abeilles ».

(1) *Chem. News.*, 1908, t. **97**, p. 16.
(2) *Chem. Zeit.*, 1909, t. **33**, p. 561.

Nous rappellerons que les études sur la structure du graphite et du carbone, effectuées à l'aide des rayons X, et exposées plus haut, ont conduit justement à cette même conception.

C'est ce complexe qui, dans la théorie de Rhead et Wheeler, fixerait de l'oxygène; la formation de complexe dans les oxydations a déjà d'ailleurs été signalée, en particulier par Bone (1), qui a montré que, dans la combustion du méthane, il y a tout d'abord formation du complexe CH^4O^2 qui, ultérieurement, se scinde en aldéhyde formique et eau. Il semble même que la formation de complexe entre l'O et le combustible soit un phénomène général qui s'observe dans toutes les combustions.

Anticipant sur le paragraphe suivant, nous indiquerons qu'en effet Tideswell et Wheeler ont été conduits à admettre le même phénomène dans l'oxydation des différents éléments des houilles grasses (vitrain, clarain, durain, fusain), ici encore il se produit à la fois de l'oxyde de carbone et de l'anhydride carbonique en quantités telles qu'on est obligé d'admettre la formation d'un complexe. Ces auteurs considèrent qu'il doit vraisemblablement exister également dans la houille des noyaux benzène complexes qui donnent lieu au phénomène en question.

Enfin, l'action des oxydants, même énergiques, sur le carbone conduit toujours à la production d'une certaine quantité d'oxyde de carbone. K. A. Hofmann a constaté ce fait en faisant agir une solution de chlorure de chaux sur le charbon de bois, Muller dans l'action de l'acide nitrique, nous-même dans celle du mélange sulfo-chromique sur les différentes variétés de carbone (1); ces observations condamnent en principe les méthodes d'analyse dans lesquelles on pèse le carbone à l'état de CO^2, après simple oxydation par voie humide.

Une autre preuve, peut-être moins convaincante d'ailleurs, de l'analogie de l'arrangement des atomes de carbone dans les carbures aromatiques et le graphite, résulte des travaux de Weinberg, Fajans et surtout Steiger. Weinberg a montré que les chaleurs de combustion des hydrocarbures saturés peuvent être calculées, avec une approximation suffisante, en attribuant à chaque atome de C et d'H une valeur indépendante de la constitution, dans une même série bien entendu. C'est ainsi que, dans la série grasse, la chaleur de combustion de l'atome de carbone est de 96 calories environ.

D'autre part Fajans a montré que l'énergie de la liaison : C—C dans

(1) Expériences non encore publiées.

les carbures gras est sensiblement la même que l'énergie des liaisons reliant les atomes de carbone dans le diamant. Steiger considérant que, dans le graphite, l'atome de carbone peut être considéré comme ayant 3 valences (en négligeant l'énergie correspondant à la 4e liaison, qui sert, rappelons-le, à relier les strates entre elles, et qui est d'un ordre de grandeur très inférieur) et, d'autre part, que les liaisons entre atomes de carbone dans le noyau benzène sont également triples et égales entre elles, a montré l'équivalence des valeurs expérimentales des énergies de liaison, ainsi définies, dans le graphite et le benzène.

Pour résumer les faits récemment acquis concernant le carbone, nous dirons qu'il n'existe que deux variétés allotropiques nettement tranchées de carbone : le diamant constitué par des atomes assez rapprochés et disposés suivant des tétraèdres, et le carbone, qu'avec Kolhschutter, nous appellerons *carbone noir*, lequel englobe à la fois le graphite et le carbone dit « amorphe » (1); ce carbone noir est constitué par des strates de noyaux hexagonaux analogues aux nids d'abeilles; l'ancien carbone amorphe ne se différenciant du graphite vrai que par un état plus grand de division.

II. — La houille.

A côté du carbone pur, que nous venons de définir, il existe dans la nature une masse énorme de substances, très riches en carbone, et qui, en pratique, constituent les réserves dans lesquelles l'industrie puise l'énergie et les matières premières nécessaires aux industries mécaniques et chimiques. Ces substances sont généralement étudiées succinctement dans les cours de chimie sous le nom générique de combustibles et, jusqu'à ces derniers temps, on les considérait, le plus souvent, comme constituées par un carbone impur et on s'était peu préoccupé d'approfondir leur constitution exacte.

a) *Constitution du bois.* — Le premier de ces combustibles, le plus éloigné du carbone proprement dit, est le bois que l'on considère généralement comme constitué par une cellulose impure; la

(1) L'expression « amorphe » est, comme l'a déjà fait remarquer M. Le Chatelier (*Leçons sur le carbone* p. 57,) des plus fâcheuses; les travaux récents ont montré d'une façon indubitable que les atomes du carbone amorphe étaient bien disposés suivant des formes géométriques régulières.

cellulose, qui a donné lieu à des industries florissantes (papier, soie artificielle, coton poudre et poudres sans fumées, matières plastiques, etc...), a été très bien étudiée, si bien qu'à l'heure actuelle sa constitution est à peu près élucidée; par contre, le bois lui-même est encore très mal connu; on indique bien, pour mémoire, que le bois contient une quantité importante d'une autre substance, la lignine, mais les données que l'on possède sur celle-ci sont assez vagues. Nous nous appesentirons quelque peu sur la constitution du bois, car les dernières recherches relatives aux combustibles ont montré qu'en réalité ce n'était pas la cellulose qui avait joué le rôle le plus important dans la formation des bassins houillers.

Les tissus végétaux des arbres renferment 3 constituants principaux : la cellulose pure, des hydrates de carbone, dits paracellulose, se rattachant probablement aux pentosanes; enfin la lignine. Voici, à titre documentaire, la composition de deux bois :

	Cellulose.	Paracellulose.	Lignine.
Chêne (bois dur)	27.05	42.90	30.05
Peuplier (bois tendre).....	34.10	45.95	19.95

D'autre part, d'après Klason, la composition du bois de pin serait la suivante :

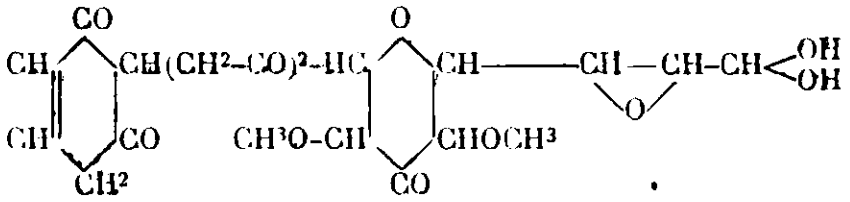
Cellulose	55 à 56 %
Hydrates de carbone.....	14 à 10
Lignine	29 à 30
Graisses, cire, cendres	3,3 à 5
Protéines	0,7 à 0

Mais les bois, suivant l'arbre dont ils proviennent, contiennent, en outre, en proportions diverses, des substances gommeuses et pectiques, des résines, des graisses, des matières protéiques, etc..; on ne saurait en outre oublier que les mousses, les fougères et d'autres végétaux inférieurs ont certainement contribué pour une part importante à la formation des houilles et que les tissus de ces variétés de végétaux ont des compositions nettement différentes de celles des arbres forestiers.

La composition centésimale de la lignine est fort mal connue; suivant les auteurs, sa teneur en carbone est indiquée comme étant comprise entre 55,6 et 68.75 0/0; d'après Klason, elle correspondrait à la formule $C^{40}H^{42}O^{11}$; malgré ces imprécisions, il est hors de doute que la lignine est plus riche en carbone que la cellulose : $C^6H^{10}O^5$ (C : 44,4 0/0). La formule de constitution de la

lignine est également inconnue. On sait cependant que, dans la lignine, existent des groupes acétyle et méthoxyle; en outre, elle fixe les halogènes (Cl et Br) pour donner des composés de substitution, et peut-être d'addition, solubles dans les lessives alcalines et les bisulfites alcalins; c'est cette dernière propriété qui permet d'isoler la cellulose pure en partant des ligno-celluloses.

Klason, sans preuve expérimentale convaincante, considère la lignine comme un alcool coniférylique condensé. Doré et Cuningham, en s'appuyant sur la nature des produits de son dédoublement, ont cru pouvoir lui attribuer la formule :



qu'on ne saurait considérer comme exacte.

Il est hors de doute, cependant, que la lignine renferme des noyaux benzéniques. Les travaux poursuivis par Melander, Hönig et Fuchs, sur les liqueurs bisulfitées provenant du traitement des bois, ont permis d'isoler des acides ligno-sulfoniques qui, fondus avec des alcalis caustiques, ont fourni les acides vanillique,

de la catéchine et de la pyrocatéchine.

Récemment, F. Fischer a montré que la lignine, oxydée par l'oxygène sous pression, donnait à 400° de l'acide benzoïque et de l'acide isophtalique; dans les mêmes conditions, la cellulose fournit des acides gras et de l'acide oxalique.

Les tissus végétaux de certaines plantes diffèrent énormément des tissus des arbres forestiers : les fibres du jute contiennent de 25 à 35 0/0 de lignine, la paille des céréales en contient également une proportion notable à côté d'hydrates de carbone se rattachant au groupe des pentosanes (production considérable de furfurol).

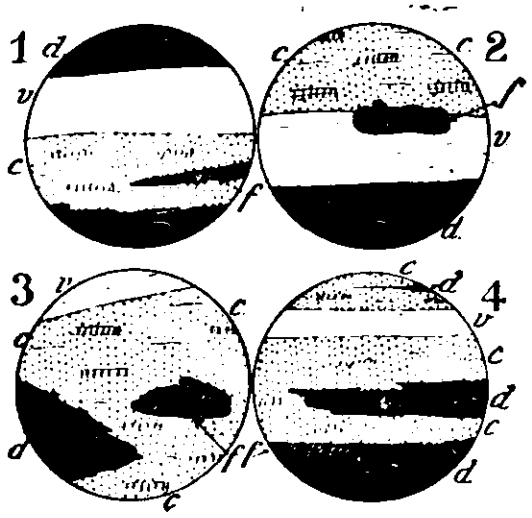
D'autres tissus sont constitués par des celluloses très riches en matières pectiques ou muciques, qui ne se rattachent pas à la série aromatique; de même les adipocelluloses qui constituent le tissu externe protecteur des plantes (liège) sont riches en cire (alcools de la série aliphatique), en acides gras et en tannins; les

cuto-celluloses (tissu épidermique ou cutilaire des phanérogames) contiennent une grande proportion d'acides gras élevés.

En résumé, nous voyons que les tissus végétaux sont très complexes : à côté d'une proportion assez forte de cellulose proprement dite, appartenant au type hexosane, ils renferment des hydrates de carbone du type pentosane, de la lignine à caractère aromatique, des résines, des cires et des graisses appartenant aux séries aliphatique et cyclique (colophane), enfin des matières protéiques.

Nous verrons ultérieurement comment ces différents corps ont contribué à la formation de la houille, mais auparavant indiquons quelles sont les méthodes de recherches qui ont été utilisées pour élucider la structure et la constitution chimique des houilles.

b) *Structure de la houille.* — Depuis fort longtemps on a cherché à déterminer l'origine de la houille en recherchant au moyen du microscope les éléments végétaux, la flore bacté-



Microphotographies de coupes d'une houille grasse striée, montrant la distribution caractéristique des 4 éléments : *c*, clarain ; *d*, durain ; *f*, fusain ; *v*, vitrain, d'après M. C. Stopes.

rienne, etc. qui pouvaient s'y trouver. Contentons-nous de rappeler les travaux de Grand'Eury, Bertrand, R. Renault, Thyssen, etc., pour arriver de suite à la très importante note de M. C. Stopes (1918) sur la pétrographie des houilles grasses striées. Dans la houille de la mine Hamstead (Birmingham), l'auteur a distingué quatre éléments qui peuvent être triés à la main et reconnus aisément au microscope et même à l'œil nu ; ce sont :

1° Le fusain, anciennement dénommé « mère du charbon » ou

encore « charbon minéral »; il se présente sous forme de petits amas constitués par une substance à texture fibreuse ou poussiéreuse, d'un ton mat.

2° Le durain ou charbon mat (mattkohle); il forme des bandes assez larges; sa texture est granuleuse.

3° Le clarain se présente sous l'aspect de bandes brillantes à cassure polie.

4° Le vitrain est également brillant et n'existe qu'en bandes relativement minces; sa structure est vitreuse et sa cassure conchoïdale.

Les différents réactifs chimiques agissent différemment sur ces 4 variétés de houille, mais aucun fait précis concernant leur constitution chimique n'a été acquis jusqu'ici.

Cependant, les travaux récents de Tideswell et Wheeler, de R. Lessing, ont apporté quelque lumière sur les propriétés de ces 4 éléments. C'est ainsi que les éléments brillants sont beaucoup plus solubles dans la pyridine, ainsi que le montre le tableau suivant :

	Vitrain.	Clarain.	Durain.	Fusain.
Extrait 0/0.....	34.4	27.2	21.6	10.1

Dans la fixation d'iode, qui est en rapport direct avec la quantité de substances non saturées, le fusain se différencie nettement des autres éléments par son inaptitude presque totale à en fixer, il se différencie également dans la distillation destructive, car il fournit notablement moins de gaz que les 3 autres éléments; il semble en outre que les goudrons du vitrain contiennent des crésols et ceux du durain des polyphénols.

Voici, d'autre part, la composition élémentaire de chacun des éléments étudiés :

	Vitrain.	Clarain.	Durain.	Fusain.
Carbone.....	78.5	79.1	80.8	84.8
Hydrogène	5.15	5.2	5.1	3.9
Oxygène.....	13.9	13.4	11.8	9.7
Azote	1.33	1.28	1.23	1.05
Soufre	1.12	1.02	1.0	0.65

L'examen de ce tableau montre à nouveau le caractère nettement tranché du fusain.

Les faits ci-dessus ne jettent, comme on le voit, aucune lumière définitive sur la constitution chimique des 4 éléments ci-dessus, de sorte qu'on ne sait s'il s'agit, au moins pour certains, de variétés morphologiques, ou si au contraire cette différenciation dans leurs

caractères physiques est accompagnée de différences fondamentales de leur structure chimique.

Il serait fort intéressant d'étudier ces 4 éléments à l'aide des procédés utilisés au laboratoire de Mulheim, en particulier de les soumettre à l'oxydation et à l'hydrogénation sous pression.

c) *Constitution de la houille. — Méthodes de recherches utilisées.* — Devant la complexité de la houille, on s'est efforcé, soit d'en séparer les constituants les plus simples à l'aide de procédés physiques: dissolvants, distillation dans le vide, etc., ou encore de provoquer, à l'aide de réactifs chimiques, la formation de nouveaux composés de substitution ou de dégradation déjà connus ; ce sont là d'ailleurs les méthodes générales utilisées en chimie organique.

Voyons d'abord les résultats acquis par les méthodes purement physiques.

Action des solvants. — Les solvants non susceptibles de se combiner aux éléments constitutifs de la houille, ni non plus de les dépolymériser, semblent, *a priori*, constituer une méthode de choix parmi celles qui sont susceptibles de permettre la séparation des différents éléments des houilles.

Cette méthode a été particulièrement étudiée en Angleterre.

Cependant, le premier auteur qui ait systématiquement utilisé les solvants est J. A. Smythe, de Göttingen, qui traita un lignite de Cologne successivement par le benzène, le chloroforme, l'alcool, l'éther, le pétrole léger. Seuls les trois premiers eurent une action dissolvante marquée et lui permirent d'extraire de 1,8 à 3 0/0 de la substance du lignite; Smythe ne put cependant isoler aucun corps défini.

En 1899, P. P. Bedson signala que la pyridine avait une action dissolvante très marquée sur les houilles grasses. Depuis, ce procédé a été étudié par des nombreux auteurs.

Wheeler et ses collaborateurs ont procédé à une étude très complète de cette question; l'extrait pyridinique privé, dans la mesure du possible, de la pyridine, fut traité par le chloroforme; ces auteurs séparèrent ainsi la houille en 3 fractions : une fraction insoluble dans la pyridine, une autre fraction soluble dans la pyridine, mais insoluble dans le chloroforme, enfin une troisième fraction soluble à la fois dans la pyridine et le chloroforme; ces 3 fractions furent désignées sous le nom de : composés α, β et γ. Wheeler considéra qu'il avait ainsi obtenu une séparation à peu

près totale des éléments « résiniques » (composés γ) des éléments « cellulosiques » (composés α).

A la vérité, les résultats de l'analyse élémentaire des échantillons, que nous donnons ci-dessous, ne justifient pas cette prétention :

	Houille initiale	Composés α 80 0/0.	Composés β 16 0/0.	Composés γ 4 0/0.
C	82.92 %	80.81 %	77.32 %	85.33 %
H	5.58	5.23	5.14	7.08
N	1.35	2.14	2.07	1.71
S	1.70	1.41	1.21	1.32
O	8.45	10.41	14.26	4.56

On remarque en effet que l'azote et l'oxygène existent en proportions beaucoup plus élevées dans les fractions que dans la houille primitive.

En ce qui concerne l'azote, cette augmentation s'explique par le fait déjà signalé par Lewes, à savoir que la pyridine donne avec la houille une véritable combinaison dont il est très difficile de l'expulser. — W. A. Bone a montré, en outre, plus récemment, que la houille s'oxydait pendant l'extraction et qu'il était nécessaire, pour obtenir des résultats corrects, d'opérer en atmosphère inerte (azote); en outre la pyridine, surtout à haute température, a une action dépolymérisante très nette (Harger), à tel point qu'on parvient à dissoudre, en opérant en tube scellé, 70 et même 80 0/0 d'une houille grasse.

Cependant, il est hors de doute que l'extrait pyridinique représente une fraction riche en « résines » c'est-à-dire en produits se décomposant à basse température en se boursouflant fortement; la houille ainsi extraite, comme l'a montré O. Boudouard, a perdu la propriété de fournir un coke dur et aggloméré; en mélangeant l'extrait et le résidu insoluble, on reproduit une houille fournissant un coke identique à celui de la houille initiale.

En utilisant un mélange de pyridine et d'alcool amylique, W. A. Bone a extrait d'une houille une substance non azotée du type résine (résène) fondant à 42° et possédant la composition élémentaire suivante :

C 0/0	81.92
H 0/0	9.50
O 0/0	8.58

Les travaux de Bedson, de Wahl, de W. A. Bone ont montré qu'il n'y avait cependant pas de relations directes entre les poids

des matières solubles dans la pyridine et la quantité de matières volatiles; on ne peut, en particulier, apprécier par cette méthode la qualité d'une houille à gaz.

Léo Vignon a utilisé l'aniline et la quinoléine, bases qui, eu égard à leur haut point d'ébullition, ont un pouvoir dissolvant considérable, mais qui agissent également par dépolymérisation.

En 1879, Guignet, en traitant une houille par le phénol à froid, parvint à extraire 4 0/0 de matières solubles ; récemment Parr et Hadley ont utilisé le phénol à 140° et ont isolé 17,2 0/0 de substances solubles; ici la proportion d'extrait serait en raison directe du pourcentage en matières volatiles.

En 1908, Dennstedt et Bunz utilisèrent le benzène; peu après Pictet et Ramseyer purent retirer de l'extrait benzénique d'une houille française (Loire) 1 0/0 d'hydrocarbures, parmi lesquels ils caractérisèrent la présence d'hexahydrofluorène.

Dans un travail plus récent, Pictet, Ramseyer et Kaiser ont traité 5 tonnes 1/2 de houille de Montrambert, pendant 4 jours, dans un appareil à reflux, par le benzène bouillant; celui-ci, concentré et additionné de pétrole léger, laissa déposer $2^{kgr},7$, d'une poudre brune; de la solution, par concentration, on obtint $10^{kgr},6$ d'un liquide ressemblant au goudron du vide (voir plus loin); le fractionnement du liquide permit d'isoler les hydrocarbures suivants :

Dihydrotoluène : C^7H^{10}; — dihydrométaxylène : C^8H^{12}; — dihydromésitylène : C^9H^{14}, etc... ; des hydrocarbures de formule C^nH^{2n} (de C^8H^{16} à $C^{30}H^{30}$), etc.

De ces expériences, ces savants se crurent autorisés à conclure que la houille est constituée par une masse imprégnée d'une huile ressemblant au pétrole. Cependant cette conclusion pouvait sembler quelque peu aventurée, étant donné que les produits isolés ne représentaient que 0,25 0/0 du poids de la houille.

Les travaux de F. Fischer et Gluud ont apporté une contribution particulièrement intéressante à ces études ; ces auteurs ont utilisé également le benzène, mais ils ont augmenté sou pouvoir dissolvant en opérant à température élevée et sous pression (288° et 50 atm.) (1). Les solutions obtenues avaient une forte fluorescence verte; additionnées d'éther de pétrole, elles laissaient précipiter une poudre brune ressemblant aux résines, et il restait, en solution dans l'éther de pétrole, une huile épaisse de couleur jaune-rouge. En opérant à température un peu plus élevée, il y

(1) Rau avait déjà utilisé le benzène sous pression à 200°.

avait dégagement d'hydrogène sulfuré, ce qui indiquait une décomposition de la houille. Il est probable qu'ici encore, bien que le solvant n'ait pas d'action chimique marquée sur la houille, il y a dépolymérisation.

Les mêmes auteurs, en employant l'anhydride sulfureux liquide, ont obtenu les mêmes résultats qu'avec le benzène.

Indiquons qu'on a encore utilisé l'éther (Muck), le sulfure de carbone (Donath et Manouschek), mais sans obtenir de résultats particulièrement intéressants.

Pour conclure, on doit reconnaître que l'emploi des dissolvants n'a pas permis de retirer de la houille des quantités suffisantes de substances susceptibles de nous éclairer sur la constitution de celle-ci. Cependant signalons que les lignites allemands fournissent, par dissolution dans le benzène, 10 à 20 0/0 de cire ou de résine; ce procédé semble devoir donner des résultats industriels intéressants.

La méthode de distillation a été plus féconde.

Distillation sèche de la houille. — Depuis fort longtemps (Ph. Lebon, 1788) on carbonise la houille pour en retirer des substances utiles à l'industrie : gaz, carbures, phénols, etc., mais, jusqu'à ces dernières années, on s'était peu préoccupé d'améliorer le rendement en sous-produits, tout au contraire on cherchait à obtenir un rendement élevé en gaz et la tendance actuelle de l'industrie gazière est de carboniser à très haute température (1000 à 1100°) pour retirer de la houille le maximum possible de gaz.

C'est en 1907 que Lewes eut l'idée, (le premier semble-t-il) de carboniser la houille à basse température (4 à 500°). Il en obtint un goudron spécial et un demi-coke dit « coalite », qui peut remplacer avantageusement l'anthracite.

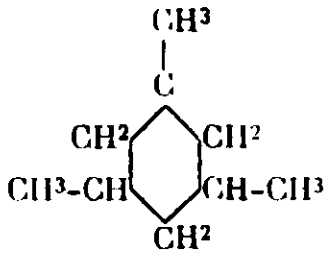
Burgess et Wheeler ont étudié, avec beaucoup de détails, la distillation de la houille à différentes températures et ont fait une étude quantitative des produits obtenus. Ils ont constaté que tous les charbons ont un point de décomposition défini à une température variant entre 700 et 800°, cette décomposition est accompagnée d'un abondant dégagement d'hydrogène; au-dessous de cette température ce sont des hydrocarbures paraffiniques qui se dégagent en majeure partie; ils en tirèrent la conclusion que la houille est formée de deux types de composés : l'un, dérivant des résines et des gommes, serait instable et se décomposerait facilement en fournissant des hydrocarbures; l'autre, qui serait le pro-

duit de dégradation de la cellulose, ne se décomposerait qu'à haute température en fournissant de l'hydrogène.

Les expériences de Léo Vignon confirmèrent ces résultats.

Mais les conclusions de Burgess et Wheeler furent combattues par Lewes qui considère que ce sont les produits de transformation de la houille (brai), et non un constituant primaire, qui fournit l'hydrogène.

Mais la distillation de la houille dans le vide, appliquée la première fois par MM. Pictet et Ramseyer, qui permet l'élimination des substances préexistantes ou formées à des températures inférieures à 450° en les soustrayant ainsi à une pyrogénation ultérieure, a permis d'isoler, pour la première fois, des corps définis, en quantité appréciable. C'est ainsi que $1^{kgr},750$ de houille leur a fourni, par distillation sous 10 mm. de Hg, 60 gr. de goudron du vide, soit 3,5 0/0 du poids de la houille mise en œuvre. Pictet a poursuivi ses travaux avec plusieurs collaborateurs (Bouvier, Labouchère) et voici leurs conclusions : 1 tonne 1/2 de houille de Montrambert, distillée dans le vide (15 à 20 mm.), à 450°, a fourni 70 kgrs de goudrons constitués principalement par des naphtènes (C^9 à C^{30}) tels que le triméthylcyclohexane sym. :



des hydrocarbures non saturés et 2 0/0 d'alcools hydroaromatiques, tels que l'hexahydro-p-crésol, enfin une très petite quantité (0,2 0/0) de bases aromatiques.

Cette méthode de travail a été reprise par un certain nombre de chercheurs, en particulier par Jones et Wheeler, puis en Amérique par Porter et Taylor (1) ; les premiers auteurs obtinrent en opérant à 430° :

6.5 0/0 de goudrons du vide constitués par :
40 à 45 0/0 d'hydrocarbures non saturés ;
40 0/0 de naphtènes (C^nH^{2n}) et de paraffines ;
12 à 15 0/0 de phénols (crésols et xylénols) ;
7 0/0 d'homologues du naphtalène ;
et des traces de pyridine.

(1) Benson et Davis (*J. of Ind. and Eng. Chem.*, t. 9, 1917, p. 946) ont appliqué cette méthode au cas des lignites.

Ces auteurs ont donc trouvé beaucoup plus de phénols que Pictet, mais depuis celui-ci a constaté que ses goudrons renfermaient effectivement 6 0/0 de phénols supérieurs.

D'autre part, Jones et Wheeler ont distillé dans le vide les 3 constituants α, β et γ précédemment isolés par eux. Tandis que les fractions α et β fournissent un pourcentage élevé en phénols, la portion γ (résinique) n'en donne pas. Ces auteurs en ont conclu que les phénols provenaient des constituants « cellulosiques ».

A noter également, comme se rapprochant de ces méthodes, l'entrainement de certains principes de la houille par un courant de vapeur d'eau (Fischer et Gluud).

Il y a lieu de remarquer que le goudron du vide ne contient pas de carbures benzéniques, ni de naphtalène; Pictet, puis Jones et Wheeler, ont montré que ces carbures résultaient de la décomposition pyrogénée du goudron du vide, ce qui ruine évidemment la théorie de Berthelot, reprise par R. Meyer, d'après laquelle le benzène proviendrait de la condensation de l'acétylène.

Actions chimiques. — Ce paragraphe a fait l'objet de recherches multiples, mais nous ne mentionnerons que les actions des principaux réactifs sur la houille et principalement celles qui conduisent à des résultats susceptibles de nous éclairer sur la constitution de la houille.

L'acide nitrique et le mélange sulfonitrique oxydent la houille en fournissant des acides ulmiques (Frémy) mais il y a également nitration; Guignet, en nitrant le produit obtenu par extraction à l'aide du phénol, a en effet obtenu la trinitrorésorcine.

L'action des halogènes est intéressante à noter : ils se fixent sur la houille par addition et substitution comme si celle-ci contenait des groupes non saturés ou des composés cycliques. Il y a d'ailleurs une relation entre le chiffre ainsi obtenu et l'aptitude du charbon à s'oxyder; ce sont les houilles qui fixent le plus aisément le brome et l'iode qui s'oxydent le plus rapidement et même s'enflamment spontanément.

L'aptitude des houilles à s'oxyder spontanément présente un grand intérêt technique, car cette oxydation, qui est accompagnée d'un départ d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique, diminue, d'une façon appréciable, la valeur calorifique de la houille et son pouvoir cokéfiant; ce phénomène peut même être assez violent pour déterminer l'inflammation spontanée du combustible.

H. Fayol étudia, l'un des premiers, avec détail (1) ce phénomène et détermina les points d'inflammabilité des différentes variétés de houille; en 1892, P. Malher montra que l'air oxydait et déshydrogénait la houille avec formation de matières humiques; dans des travaux postérieurs, il a montré que cette oxydation s'accompagnait d'une élimination d'eau, d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique, tandis que la teneur en azote de la houille reste sensiblement constante.

En 1909, Boudouard a indiqué que, dans cette oxydation, il se formait des acides humiques aux dépens de la partie cellulosique de la houille et que le charbon, oxydé à 100°, avait perdu la propriété de donner un coke dur. Peu après, Wheeler et ses collaborateurs, ont étudié en détail l'oxydation de la houille. Ils ont montré que la température d'inflammation d'une houille était d'autant plus basse qu'elle contenait plus d'oxygène. Le phénomène d'oxydation comprend 2 phases, pendant la première, la houille sortant de la mine fixe rapidement l'oxygène sans qu'il y ait dégagement gazeux, puis le phénomène se ralentit et en même temps il y a formation d'eau, d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique. L'étude des quantités respectives de ces deux derniers gaz et des conditions de leur formation a conduit Wheeler à admettre, comme dans le cas du carbone, qu'il y avait formation d'un composé d'addition entre la houille et l'oxygène.

Récemment (1920) Tideswell et Wheeler ont étudié l'oxydation des 4 éléments de Stopes; tous quatre absorbent l'oxygène, mais dans l'ordre décroissant suivant : fusain, clairain, vitrain, durain. A la température ordinaire le fusain possède un grand pouvoir absorbant vis-à-vis de l'oxygène, aussi plusieurs autres auteurs estiment-ils (F. S. Sinnatt en particulier) que le fusain joue un rôle prépondérant dans la naissance des incendies spontanés.

MM. Charpy et Decorps ont proposé une méthode pratique pour déterminer ce qu'ils ont appelé l'*indice d'oxydation* d'une houille; il serait intéressant de comparer cette méthode avec celle basée sur la fixation d'iode, déjà utilisée par Wheeler et d'autres auteurs.

M. Fischer a étudié l'action de l'ozone sur la houille, en faisant passer un courant d'ozone dans l'eau contenant en suspension du charbon pulvérisé; on obtient finalement une solution brune acide, à odeur de caramel, dont la nature n'a pas été approfondie.

(1) Voir aussi E. Richter, *Dinglers's Polyt. J.*, vol. **193**, p. 51 ; vol. **195**, p. 315.

Mais les travaux les plus intéressants, quant à la constitution de la houille, sont ceux de Fischer et Schrader, qui ont oxydé la houille par l'air sous pression. Contrairement à leurs prévisions, ces savants, en faisant agir l'air comprimé en autoclave à 120-200°, sur de la houille pulvérisée, mise en suspension dans une solution de carbonate de sodium, ont réussi à transformer 50 0/0 de celle-ci en combinaisons solubles ; ils ont déjà réussi à isoler 12 0/0 d'un mélange des acides benzoïque et phtalique.

Or, chose importante, la cellulose traitée de la même façon fournit des combinaisons du furfurane; au contraire la lignine donne également naissance à des acides benzène-carboniques. On est donc conduit à considérer, d'après cela, la houille comme dérivant bien plutôt de la lignine que de la cellulose proprement dite. Nous reviendrons sur ce point dans nos conclusions.

Une autre action chimique fort intéressante, principalement au point de vue industriel, est celle de l'hydrogène sous pression (1). Dans le procédé Bergius la houille est traitée à 400° par de l'hydrogène, à une pression de quelques centaines d'atmosphères; 80 0/0 de la houille serait ainsi transformée en huile, renfermant des phénols et des carbures dont la nature exacte n'a pas été précisée.

Le même procédé aurait été appliqué industriellement avec succès aux asphaltes.

Récemmeut, Fischer et Schrader ont hydrogéné la houille à l'aide des formiates alcalins à 400° et d'un mélange d'oxyde de carbone et de vapeur d'eau sous pression (H naissant); mais il apparait qu'on en est encore à la période de tâtonnement.

La constitution de la houille. — Comme conclusion à la revue des travaux sur la houille que nous venons d'esquisser, quelles sont les hypothèses que l'on peut émettre quant à sa constitution?

A notre grand regret, il nous est impossible d'indiquer les différentes hypothèses qui, de Buffon, en passant par Berthelot, ont été émises, jusqu'à nos jours, sur la constitution de la houille. Nous nous contenterons de rappeler que généralement on envisageait les combustibles fossiles comme résultant de la macération dans le sol de débris végétaux des époques géologiques anciennes (en particulier de l'époque carbonifère), et on admettait que la cellulose s'était transformée en matières humiques qui formaient

(1) En 1869, Berthelot parvint déjà à transformer la houille en huile à l'aide de l'acide iodhydrique.

la partie principale des houilles, l'autre partie étant constituée par les « résines » diverses que contiennent les bois (voir plus haut).

Or, si la houille était effectivement constituée par des dérivés de la cellulose, ceux-ci devraient être du type furane; au contraire l'oxydation de la houille a fourni à Fischer des acides benzoïque et phtalique, c'est-à-dire exclusivement des corps à noyau aromatique.

Nous rappellerons que la lignine fournit exactement les mêmes substances, tandis que la cellulose donne des acides gras et de l'acide oxalique. Nous sommes donc conduit à considérer la houille, abstraction faite de ses constituants azotés, comme dérivant de la lignine et des corps « résineux ». Des trois constituants principaux des végétaux : 1° cellulose; 2° lignine; 3° résines, cires, corps gras (que nous désignerons globalement sous le nom de résines), deux seulement semblent avoir subsisté : la lignine et les résines.

Il n'y a pas lieu de s'en étonner, car on sait que la cellulose fermente aisément en donnant de l'acide carbonique, de l'hydrogène, du méthane et des acides gras (1).

L'hypothèse en question, d'après laquelle la majeure partie des constituants de la houille aurait une constitution aromatique, cadre avec les faits que nous venons de passer en revue. En particulier, en ce qui concerne la distillation de la houille à basse température, il y a tout lieu de supposer que ce sont les dérivés ligneux, insolubles dans les solvants, qui fournissent les phénols et certains hydrocarbures non saturés benzéniques, tandis que les constituants résineux, solubles dans les dissolvants, donneraient les hydrocarbures naphténiques; à plus haute température, les phénols se décomposent en donnant du benzène et les autres hydrocarbures benzéniques tandis que les hydrocarbures naphténiques fournissent des gaz (CH^4, H^2, etc.).

Mais dans la houille, il existe, avons-nous dit, de l'azote; cette quantité est même loin d'être négligeable, elle est comprise généralement (quelle que soit la variété du combustible considéré) entre 1 et 2 0/0, soit en moyenne environ 1,5 0/0. Si cet azote existait à l'état de substance protéique, dont la teneur en azote est approximativement de 16 0/0, il y aurait environ 10 0/0 de protéines dans les houilles; ceci est invraisemblable pour plusieurs raisons, dont la principale est que les protéines sont des substances

(1) C. Van Iterson, *Centr. Blatt. fur Bact.*, 1904, p. 689 et W. Omeliensski, *Centr. Blatt. fur Bact.*, 1906, p. 673. — Recherches sur la cellulose, Cross et Bevan, p. 280.

particulièrement fermentescibles qui ne sauraient avoir traversé toutes les vicissitudes géologiques sans s'être désagrégées. D'autre part, l'azote existe dans la houille sous une forme particulièrement stable. C'est ainsi que Simmersbach (1) a montré que le coke renfermait 71,7 0/0 d'azote à 600°; 63,65 0/0 à 800°; 50 0/0 à 1000° et 26,4 0/0 à 1200°; d'autre part, à 1000° par exemple, l'azote se répartit ainsi :

Coke	49.98 %
Gaz (N^2)	21.53
Eaux ammoniacales	23.15
Goudrons	4.11
Cyanures	1.23

En outre, nous avons indiqué que pendant l'oxydation lente de la houille, la teneur en azote restait constante, ce qui indique que les composés azotés ne prennent vraisemblablement pas part à cette oxydation.

Je suis étonné que, dans la littérature étrangère, on n'ait pas prêté aux travaux de M. Maillard sur la nature de l'azote dans les combustibles, toute l'attention qu'ils méritent. M. Maillard a montré que les acides aminés se fixent sur les sucres avec perte d'eau et de CO^2 pour donner des produits dont le taux d'azote varie de 4,35 à 6 0/0; c'est ainsi que le glycocolle, les peptones, etc.. réagissent à 40° avec rapidité sur le xylose, le glucose, etc. Il est donc très vraisemblable de supposer, comme l'a fait M. Maillard, que, lors de la fermentation de la cellulose, une certaine quantité de sucre est produite qui, se combinant aux amino-acides provenant de l'hydrolyse des matières protéiques, donne naissance aux matières humiques décrites par cet auteur; ces substances fournissent d'ailleurs, par chauffage, des bases cycliques (pyridiques); la cyclisation de l'azote explique sa remarquable résistance aux différents agents physiques et chimiques; il n'est pas invraisemblable que, sous l'action de la chaleur, il se produise des azotures de carbone, analogues à celui qui a été décrit par Pauly et Waltinzer (2) et qui, rappelons-le, est obtenu en chauffant à 420° la tétraiodoglyoxaline :

Ce corps peut être chauffé longtemps sans grande altération,

(1) *Stahl und Eisen*, 1914, t. 34, p. 1153 et 1209.
(2) *D. ch. G.*, 1913, t. 46, p. 3129.

	Bois ligneux.			
	I Lignine.	II Résines (résines, cires, graisses, etc.).	III Celluloses, par fermentation.	IV Protéines.
Houille.	Constituants ligneux (à constitution benzénique).	Constituants résineux (bitumineux) (structure généralement cyclique).	Gaz ac. gras. / Sucres	Acides aminés
			Matières humiques (1).	
Distillation à basse température (450°).	Phénols, hydrocarbures benzéniques non saturés, 1/2 coke.	Hydrocarbures naphténiques.	Traces de bases.	
Distillation à haute température (supérieure à 750°).	Carbures benzéniques et polybenzéniques, goudrons, coke.	Gaz (méthane, hydrogène, oléfines).	Ammoniaque, bases cycliques, azote gazeux, etc.	

(1) Il existe au sujet du terme : matières humiques ou ulmiques la plus regrettable confusion ; c'est ainsi que l'on désigne sous la même appellation les produits de condensation non azotés des sucres et les produits de désintégration des substances azotées dans le sol (qui contiennent de 2 à 6 0/0 de N) ; ici nous réservons le terme matières humiques exclusivement à ces derniers.

mais il se transforme alors dans une substance ayant l'aspect et la dureté du graphite; les expériences qu'on ne saurait tarder d'entreprendre sur la nature de l'azote des houilles apporteront une utile contribution au développement de nos connaissances sur cette partie importante des constituants de la houille.

Les considérations que nous venons de développer peuvent être résumées dans le tableau ci-contre, en ce qui concerne par exemple la constitution d'une houille grasse (bitumineuse).

L'examen de ce tableau montre que la houille, formée d'un agrégat de substances très complexes, ne ressemble en rien au carbone noir. Son étude mériterait, au même titre que celle des pétroles, de constituer à l'avenir un des chapitres de la Chimie organique.

Les progrès très importants que l'on a fait dans la connaissance de la constitution de la houille et de son utilisation rationnelle permettent d'espérer que l'on pourra d'ici peu :

1° Obtenir pour l'industrie chimique des matières premières, différentes de celles des goudrons ordinaires, et dont la production à bon marché présentera le plus grand intérêt pour le développement de cette industrie.

2° Des huiles pour moteurs qui permettront peut-être de résoudre, au moins partiellement, le problème du carburant national et, en tout cas, correspondront à une bien meilleure utilisation de l'énergie potentielle de la houille.

3° Utiliser éventuellement la houille comme source importante de production des composés azotés et sulfurés (Composés amoniacaux et acide sulfurique) (1).

(1) Les houilles renferment 1 0/0 de soufre environ et celui-ci se dégage à l'état de H^2S vers 350°; il est donc possible de le récupérer dans la distillation à basse température.

BIBLIOGRAPHIE CONCERNANT LE CARBONE

Structure du diamant, du graphite et du carbone noir.

Laüe. — Sitzungsber. K. Akad. München, 1912, p. 303 et 363.
W. H. Bragg. — Nature, t. **90**, p. 219 et 260.
W. H. et W. L. Bragg. — Proc. Roy. Soc., t. **89**, 1914, p. 277.
P. Debye et P. Scherrer. — Physikal. Zeit., t. **17**, 1916, p. 277; t. **18**, p. 291.
A. W. Hull. — Physical Rev., t. **10**, 1917 (2), p. 661.
W. H. Bragg (Structure des cristaux organiques). — Proc. Phys. Soc., t. **34**, 1921, p. 33.

Oxydation du carbone.

A. Lang. — Montan. Rundschau, t. **19**, 1916, p. 1.
V. Kohlschutter. — Zeit. anorg. Chem., t. **105**, 1919, p. 35 et 121.
V. Kohlschutter et Naëgeli. — Helv. chim. Acta, t. **4**, 1921, p. 45; Bull. Soc. Chim. (4), t. **30**, p. 1003.
G. Dickson et T. H. Easterfield. — Proc. Chem. Soc., 1897-1898, n° 197.
Meyer et Steiner (ac. mellique). — Mon. f. Ch., t. **35**, 1914, p. 475; Bull. Soc. chim., t. **18**, p. 106.
Read, Holliday and Sons. — D. R. P., 214. 252 (obtention d'acide mellique).
Read et Wheeler. — J. Chem. Soc., t. **101**, 1912, p. 846.
Read et Wheeler. — J. Chem. Soc., t. **103**, 1913, p. 461 et 1210.
Tideswell et Wheeler. — J. Chem. Soc., t. **115**, 1919, p. 895; t. **117**, 1920, p. 794.
K. A. Hofmann, K. Schampelt et K. Ritter. — D. ch. G., t. **46**, 1913, p. 2854.
Muller. — Zeit. angew. Chem., t. **33**, 1920, p. 40.

Chaleur de combustion des hydrocarbures.

Weinberg. — D. ch. G., t. **52**, 1919, p. 928 et 1501.
K. Fajans. — D. ch. G., t. **53**, 1920, p. 643.
A. L. von Steiger. — D. ch. G., t. **53**, 1920, p. 666.

Formation du diamant.

C. A. Parsons. — Proc. Roy. Soc., t. **79** (A), 1907, p. 532.
C. A. Parsons. — Phil. trans., t. **220**, 1919 (A), p. 67.
F. Fischer. — Brennstoff-Chemie, t. **2**, 1921, p. 9.

BIBLIOGRAPHIE CONCERNANT LA HOUILLE

Recueils généraux.

Encyclopédie de Frémy. — Les combustibles, par Stanislas Meunier (1885).
W. A. Bone. — Coal and its scientific uses. Longmans, édit. 1919.
M. C. Stopes et R. V. Wheeler. — Monograph on the constitution of Coal. Depart. of scient. and ind. research, 1918. Cette note contient toute la bibliographie concernant la houille jusqu'à l'année 1917.
Franz Fischer. — Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle. (Berlin, 5 vol. (1917-1928) et Brennstoff-Chemie (Journal périodique).

Principaux travaux sur la constitution de la houille.

(Pour la bibliographie plus complète, se reporter à la monographie de Stopes et Wheeler).

Berthelot. — C. R., 1869, t. **68**, p. 183, 331, 392.
Cross et Bevan. — Phil. mag., sér. 5, vol. **13**, 1882, p. 325.
B. Renault. — Rev. gén. des Sciences, 15 oct. 1896.
Grand-Eury. — Ann. des Mines, 1882, t. **1**.
Donath. — Zeit. für ang. Chem., t. **19**, 1906, p. 657.
M. Bouvier. — Thèse, Genève, 1915.
Jones et Wheeler. — J. Chem. Soc., t. **109**, 1916, p. 707.
Léo Vignon. — Bull. Soc. Chim. (4), t. **13**, 1913, p. 99.
Lewes. — J. of Royal Soc. of Arts, t. **60**, 1911, p. 135.
M. C. Stopes. — Proc. Royal Soc., t. **90** (B), 1918, p. 633.
Tideswell et Wheeler. — J. Chem. Soc., t. **115**, 1919, p. 619.
R. Lessing. — J. Chem. Soc., t. **117**, 1920, p. 256.
A. Pictet. — Ann. de Chimie, t. **10**, 1918, p. 249.
F. Fischer et H. Schrader. — Brenn. Chem., t. **2**, 1921, p. 37, 213; Bull. Soc. Chim. (4), t. **30**, 1921, p. 880.
A. Maillard. — Ann. Phys. et Chim., t. **5**, 1916, p. 258; t. **7**, 1917, p. 129; C. R., t. **157**, 1918, p. 850.
F. Fischer. — Brennstoff-Chemie, t. **2**, 1921, p. 229; Chimie et Industrie, avril 1922, p. 681.

Action des solvants.

Guignet. — C. R., t. **88**, 1879, p. 590.
W. A. Bone. — Coal and its scientific uses, chap. VI.

J. A. Smythe. — British Ass. for adv. of. Science, 1894.
P. P. Bedson. — Trans. Fed. Inst. Min. Eng., t. **16**, 1899, p. 388, et J. Soc. Chem. Ind., t. **27**, 1908, p. 147.
T. Baker. — Trans. Fed. Inst. Min. Eng., t. **20**, 1901, p. 159.
Burgess et Wheeler. — J. Chem. Soc., t. **99**, 1911, p. 649.
Clark et Wheeler. — J. Chem. Soc., t. **103**, 1913, p. 1704.
Boudouard. — Bull. Soc. Chim. (4), t. **5**, 1909, p. 367.
Wahl. — C. R., t. **154**, 1912, p. 1094; Bull. Soc. Chim., t. **21**, 1917, p. 76.
Wahl et Bagard. — C. R., t. **157**, 1913, p. 380.
Léo Vignon. — C. R., t. **158**, 1914, p. 1423; Bull. Soc. Chim., t. **15**, 1914, p. 541; Ann. de Chimie, t. **13**, 1920, p. 284.
W. A. Bone. — Proc. Roy. Soc., t. **96** (A), 1919, p. 119.
Muck. — Die Chemie der Steinkohle, 1891, p. 71.
Harger. — J. Soc. Chem. Ind., t. **33**, 1914, p. 389.
S. W. Parr et Hadley. — J. Soc. Chem. Ind., t. **34**, 1915, p. 213.
Frazer et Hoffmann. — Bureau of Mines. Washington, 1912.
F. Fischer et W. Gluud. — Stahl und Eisen, t. **37**, p. 349; D. ch. G., t. **49**, 1916, p. 1460.
Dennstedt et Bunz. — Z. angew. Chem., t. **21**, 1908, p. 1833.
Anderson et Henderson. — J. Soc. Chem. Ind., t. **21**, 1902, p. 233.
Donath et Manouschek. — Chem. Zeit., 1908, p. 1271.
Pictet et Ramseyer. — D. ch. G., t. **44**, 1911, p. 2486.
Pictet, Ramseyer et Kaiser. — C. R., t. **163**, 1916, p. 358.
Rau. — Stahl und Eisen, 1910, p. 1236.

Carbonisation.

W. A. Bone. — Coal and its scientilic uses, chap. VII.
V. B. Lewes. — J. Roy. Soc. of Arts, t. **60**, 1911, p. 135.
Burgess et Wheeler. — J. Chem. Soc., t. **97**, 1910, p. 1917; t. **105**, 1914, p. 131.
Léo Vignon. — Bull. Soc. Chim., t. **13**, 1913, p. 99; C. R., t. **155**, 1912, p. 1514.
Pictet et Ramseyer. — D. ch. G., t. **44**, 1911, p. 2486; t. **46**, 1913, p. 3312.
Pictet et Bouvier. — C. R., t. **157**, 1913, p. 1436; t. **160**, 1915, p. 629.
Pictet, Kaiser et Lahouchère. — C. R., t. **165**, 1917, p. 113; D. ch. G., t. **48**, 1915, p. 926.
D. T. Jones et Wneeler. — J. Chem. Soc., t. **105**, 1914, p. 141, 2562; t. **107**, 1915, p. 1318; t. **109**, 1916, p. 708.
D. T. Jones. — J. Chem. Soc., t. **107**, 1915, p. 1582; J. Soc. Chem. Ind., 1917, p. 3.
Hollings et Cobb. — J. Chem. Soc., t. **107**, 1915, p. 1106.
H. C. Porter et G. B. Taylor. — Proc. Amer. gas. Inst., t. **9** (I), 1914, p. 234.

Fischer et Gluud. — Stahl und Eisen, t. **37**, p. **352**.
A. Pictet (Ensemble de ses travaux). — Ann. de Chimie, t. **10**, 1918, p. **249** ; voir aussi Bull. Soc. Chim. (4), t. **27**, 1920, p. 643.

Oxydation et hydrogénation de la houille.

E. Richter. — Dingler's Polyt. J., vol. **193**, p. 51 ; vol. **195**, p. 315.
H. Fayol. — Bull. Ind. Min., 1879.
P. Mahler. — Bull. Soc. d'Enc., 1892, p. 319.
O. Boudouard. — Bull. Soc. Chim. (4), t. **5**, p. 365.
G. Charpy et Godchot. — C. R., t. **163**, 1916, p. 745.
G. Charpy et G. Decorps. — C. R., t. **173**, 1921, p. 807.
M. Godchot. — C. R., t. **171**, 19 , p. 32.
P. Mahler. — C. R., t. **165**, 1917, p. 634; t. **150**, 1910, p. 1521 ; t. **151**, p. 645.
Jones et R. V. Wheeler. — J. Chem. Soc., t. **107**, 1915, p. 1318.
R. V. Wheeler. — J. Chem. Soc., t. **113**, 1918, p. 945.
Tideswell et R. V. Wheeler. — J. Chem. Soc., t. **115**, 1919, p. 895 ; t. **117**, 1920, p. 794.
S. W. Parr. — Bull. Univ. of Illinois, n° **17**, 1908; n° 46, 1911.
Fischer et Schrader. — Brennstoff-Chemie, t. **2**, 1921, p. 161 et 257; Bull. Soc. Chem., 1921, p. 1155; 1922, p. 38.
F. S. Sinnatt, H. Stern et F. Bayley. — Lanc., Cheschire Coal. Ass., Bull. n° 5.
Bergius. — D. R. P. n° 301.231 et add. n° 303.893
Voir aussi Chaleur et Industrie, janvier 1922.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 23 JUIN 1922

Présidence de M. BLAISE, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résidant :

M. Marcel DUTEIL, ingénieur-chimiste E. P. C. I., 27, rue de Tocqueville, à Paris.

Sont nommés membres non résidants :

M. le Dr professeur CARDOSO PEREIRA, 42 rua dos Lusiadas, à Lisbonne ;

M. José BORRELL y MACIA, professeur à l'École des ingénieurs industriels, Angli 10, Sarria ;

M. le Dr Jules STOKLASA, professeur à l'École technique supérieure, Prague ;

M. Ludwig KALNIN, docteur en médecine, 4, Souvorov à Riga, Lettonie ;

M. R. MORQUER, préparateur à la Faculté des Sciences de Toulouse.

Est proposé pour être membre non résidant :

M. André Maurice DERVILLIERS, ingénieur-chimiste à la Société des recherches et perfectionnements industriels, 20, rue Carnot, à Versailles, présenté par MM. J. MARTINET et R. MAÇON.

La Société a reçu pour la Bibliothèque :

L'outillage de l'industrie chimique agricole et alimentaire, de L. Lindet.

Dictionnaire anglais-français-allemand de mots et locutions intéressant la physique et la chimie, de R. Cornubert.

Contribution à l'étude de la tautomérie des acides α-cétones aromatiques : l'éther phénylpyruvique, Thèse de doctorat de R. Weick.

Répertoire des laboratoires français, de Ch. Maurain.

Trabajos del laboratorio de investigaciones bioquimicao de l'Université de Saragosse, de A. de Gregorio-Rocasolano.

M. le Président présente à la Société le volume réunissant les Conférences faites en 1920 et 1921. Ce volume sera mis en vente au prix de 25 francs pour les personnes étrangères à la Société ; au prix de 12 francs pour les membres.

L'action des alcools sur l'α-bromobenzalacétophénone.

MM. Ch. Dufraisse et P. Gérald ont généralisé le couple de réactions qu'ils avaient observées dans l'action de l'alcool éthylique sur l'α-bromobenzalacétophénone, en présence de l'éthylate de sodium.

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CBr{=}CH\text{-}C^6H^5 \xrightarrow{+\,C^2H^5OH} C^6H^5\text{-}CO\text{-}CHBr\text{-}\underset{\underset{OC^2H^5}{|}}{CH}\text{-}C^6H^5$$

$$\xrightarrow{-\,HBr} C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH{=}\underset{\underset{OC^2H^5}{|}}{C}\text{-}C^6H^5$$

Ils ont ainsi obtenu deux séries de dérivés, les uns saturés, les autres étbyléniques.

L'obtention de ces divers corps confirme le bien-fondé de l'interprétation que les auteurs avaient donnée précédemment de la réaction de Wislicenus.

Un mémoire sur ce sujet paraîtra au *Bulletin*.

Sur l'action de l'épichlorhydrine sur le phosphate trisodique en solution aqueuse et sur la stabilité d'un diéther diglycéromonophosphorique.

M. O. Bailly a étudié l'action de l'épichlorhydrine sur PO^4Na^3 en solution aqueuse. Il montre que cette action donne à la fois naissance aux sels de sodium du monoéther et du diéther glycidophosphorique $PO(ONa)^2O.CH^2.\underset{\underset{O}{\diagup\diagdown}}{CH.CH^2}$ et $PO(ONa)(O.CH^2.\underset{\underset{O}{\diagup\diagdown}}{CH.CH^2})^2$,

du diéther αγ-monoglycéromonophosphorique $PO\begin{cases}ONa\\O.CH^2\\O.CH^2\end{cases}>CH.OH$

et du diéther αγ-monoglycérodiphosphorique $PO(ONa)^2O.CH^2.CH.OH.CH^2.O.PO(ONa)^2$.

Il compare ces résultats à ceux obtenus par E. Fourneau dans l'étude de l'action de l'épichlorhydrine sur le phénate de sodium et la pyrocatéchine sodée et il montre qu'ils sont entièrement analogues.

Le diglycidophosphate de sodium est facilement transformable par hydratation en αα-diglycéromonophosphate de sodium qui s'est révélé d'une très grande stabilité.

M. Bailly a confirmé cette conclusion en réalisant la synthèse de de l'α.α-diglycéromonophosphate de potassium par action de MnO^4K en solution aqueuse étendue et froide (Wagner) sur le diallylphosphate de potassium (Cavalier) :

$$PO(OK)(O\text{-}CH^2\text{-}CH=CH^2)^2 + O^2 + 2H^2O$$
$$= PO(OK)(O\text{-}CH^2\text{-}CH.OH\text{-}CH^2.OH)^2$$

On doit conclure de ces recherches qu'à l'état de sel aloalin et en solution aqueuse neutre, le diéther αα-diglycéromonophosphorique est doué de la même remarquable stabilité que le diéther αγ-monoglycéromonophosphorique (précédente communication de l'auteur).

Société chimique de France. — Section de Lyon

SÉANCE DU 16 JUIN 1922.

Présidence de M. L. MEUNIER, *président.*

Communication de MM. A. SEYEWETZ et P. SISLEY, sur les *antioxygènes et antioxydants.*

Cette communication sera publiée dans le *Bulletin.*

Dans une causerie très documentée, M. P. JOB présente un état de la question des complexes du cobalt, des formules de Werner et de leur signification expérimentale. Il fait part en même temps des résultats intéressants auxquels il a abouti par ses recherches dans le domaine des complexes.

Cette causerie sera publiée prochainement dans le *Bulletin.*

Société chimique de France. — Section de Marseille.

SÉANCE DU 11 MAI 1922.

Le procès-verbal de la précédente séance est lu et adopté.

M. TIAN fait une communication sur la suite de ses recherches de thermostatique, il décrit un nouveau type de thermostat et en donne les principales propriétés.

Dans les thermostats *à enceintes multiples* on ne cherche pas à répartir uniformément la température, mais au contraire, on réalise seulement l'équilibre thermique dans chacune des enceintes concentriques, isolées les unes des autres, qui les composent.

L'enceinte centrale est constituée par un vase de cuivre fermé contenant le bain thermostatique et isolé sur toute sa surface extérieure par une couche de feutre. Ce vase est placé dans une ou plusieurs boites également en cuivre et isolées entre elles de la même manière. La boite extérieure qui reçoit le chauffage et dissipe la chaleur est en communication calorifique excellente avec le thermorégulateur. Le volume du bain doit être suffisant pour que dans le cas d'une réaction exothermique et rapide (la chaleur ne peut alors se dissiper hors du bain), l'élévation de température de ce dernier soit négligeable.

Les propriétés de ces thermostats sont très intéressantes :

1° L'amortissement des oscillations thermiques dues au jeu du régulateur est pratiquement complet;

2° On réalise de même sans difficulté l'uniformité thermique du bain thermostatique;

3° La température uniforme du bain est très sensiblement indépendante de la température ambiante; il est d'ailleurs possible d'appliquer la *correction thermostatique* précédemment indiquée (séance du 12 avril);

4° La *sensibilité du réglage* est peu inférieure à la *sensibilité propre* du régulateur en sorte que la constance de la température s'obtient facilement avec une grande précision;

5° Enfin, l'emploi de ces thermostats évite l'agitation continue indispensable avec les appareils habituels.

Société chimique de France.— Section de Strasbourg.

SÉANCE DU 9 JUIN 1922.

Présidence de M. HACKSPILL, *président.*

Conférence de M. Georges BAUME sur le Carburant National.

Après avoir rappelé l'importance que présente pour le monde entier le problème des combustibles liquides et le rôle qu'à joué le pétrole pendant et après la guerre de 1914-1918, M. Georges BAUME expose comment, par suite de la pauvreté de notre sol en pétroles, le problème des combustibles liquides est devenu, en France, le problème du carburant national :

Dans sa conception la plus large, le problème du carburant national consiste à trouver non seulement un substitut *entièrement national* de l'essence, susceptible d'assurer, d'une manière plus économique que cette dernière, le fonctionnement régulier de tous les moteurs à explosion utilisant des carburants légers dans notre pays, mais aussi les moteurs les mieux adaptés à ce nouveau carburant. Sous cette forme, le problème est un problème d'avenir, et aussi de sécurité nationale.

Dans sa conception plus restreinte, qui est la conception actuelle du problème, il s'agit d'employer les moteurs existants (automobiles, tracteurs, etc.), en brûlant dans ceux-ci un mélange carburant constitué partiellement par de l'essence, partiellement par des carburants liquides produits par notre sol, la proportion de ces derniers étant aussi considérable que possible, sans que le prix du carburant ainsi constitué soit supérieur à celui de l'essence. Et, comme l'alcool est, à l'heure actuelle, le seul carburant liquide que la France produise en quantités importantes, celui qu'elle produira vraisemblablement toujours en quantités importantes, puisque sa production est en somme un grand facteur de la prospérité agricole, tous les carburants nationaux, actuels et futurs, devront donc contenir une certaine proportion d'alcool.

Par suite de l'obligation où se trouve la France d'établir un régime *stable*, — *économique* et non *fiscal*, — pour l'alcool d'industrie, le premier de ces stades est non seulement une *possibilité*, mais une *nécessité*; mais sa réalisation se heurtait à de nombreuses difficultés techniques, par suite de l'insolubilité

presque complète de l'alcool dans l'essence. M. Baume montre comment cette réalisation est aujourd'hui possible, grâce à l'effort considérable d'un groupement agricole du midi de la France, le Comité Agricole de Béziers, et à la suite des résultats techniques fournis par le concours du Carburant National, qui a été organisé par ce groupement.

M. Baume indique ensuite le deuxième stade du problème du Carburant National, et l'ensemble des efforts auquel sa solution est liée : débenzolage; distillation systématique de la houille, des schistes bitumineux, des huiles de lignites, des benzines de bois, etc., problèmes auxquels l'Institut du pétrole de Strasbourg apportera un concours particulièrement précieux et dont la solution doit conduire progressivement au *Carburant National*, dont l'alcool aura été le premier constituant.

M. Baume résume, en terminant, le rôle que jouent, dans cet effort national, les deux Comités centraux, dont l'un fonctionne au Ministère du Commerce sous le nom de Commission de Carbonisation, et l'autre à l'Institut de France, sous le nom de Comité Scientifique du Carburant National.

Société chimique de France. — Section de Lille.

SÉANCE DU 6 JUILLET 1922.

Présidence de M. Pélabon.

M. Doumer, reprenant le fait bien connu que, dans l'électrolyse des dissolutions purés d'acide chlorhydrique, il se dégage toujours au pôle positif une certaine quantité d'oxygène, estime qu'on ne peut l'expliquer qu'en supposant une ionisation de l'eau préalable et considérable.

Il fait d'abord remarquer que ce dégagement d'oxygène ne se produit pas dans l'électrolyse des chlorures neutres ; on ne peut donc l'expliquer par une action secondaire du chlore sur l'eau. Il montre, en outre, que si on emploie une anode en argent de façon à fixer le chlore dès sa libération et, par conséquent, à empêcher son action sur l'eau, le volume d'oxygène dégagé, loin de diminuer, au contraire augmente. Il faut donc que le dégagement d'oxygène

soit tout à fait indépendant du dégagement du chlore, c'est-à-dire que l'eau soit, elle aussi, ionisée.

M. Doumer trouve que les ions provenant de l'eau constituent environ les 2/3 des ions totaux, les ions provenant de l'acide ne constituant que l'autre 1/3.

Il arrive aux mêmes conclusions en considérant le phénomène du point de vue de la perte aux pôles en HCl. Il trouve d'abord, par des dosages *réels*, que les pertes sont les mêmes aux deux pôles, et puis que la perte totale est sensiblement égale au 1/3 de ce qu'elle devrait être si l'effet électrolytique portait en entier sur HCl.

Enfin, l'auteur fait remarquer que cette ionisation considérable de l'eau explique pourquoi les dissolutions d'HCl sont énormément plus conductrices que les dissolutions équivalentes des chlorures neutres et font exception à la loi des conductibilités moléculaires. Elles rentrent au contraire dans cette loi si l'on tient compte de l'ionisation de l'eau.

Les essences de citronelle ayant une teneur très variable en aldéhydes et alcools terpéniques, M. Boulez nous montre, comme il l'avait préconisé il y a déjà longtemps, la nécessité de déterminer ces éléments au lieu de l'essai de pureté ou de dosage du géraniol total. On possède maintenant plusieurs méthodes dont les résultats consignés dans un tableau, emprunté au bulletin semestriel d'octobre 1912 de la maison Schimmel, démontrent plus impartialement que ceux qu'aurait pu fournir M. Boulez lui-même que sa méthode donne la teneur en citronellol et géraniol avec une exactitude aussi grande et même meilleure que les autres méthodes, même dans le cas des essences riches en citronellol, qu'on ramène si l'on veut au type Ceylan, par addition d'un terpène ou autre diluant insoluble dans l'eau. Il est reconnu qu'avec le bisulfite préparé d'après ses instructions, on obtient une dissolution parfaite du citronellol ce qui n'avait pas été possible avant. Il faut se servir d'un bisulfite de soude commercial à 35°, à 37°-Bé saturé à refus de sulfite de soude. Le géraniol pur provenant de l'essence de « Palma rosa » est insoluble. Sa méthode seule détermine directement les deux constituants. Elle se recommande par de nombreux avantages, pour une exactitude égale, sur les autres méthodes : technique facile, n'exigeant pas de réactifs coûteux et rares dans certains laboratoires : hydroxylamine, phénylhydrazine, etc. Sa simplicité permet sa substitution même aux essais de pureté sur les lieux de production et pour les transactions

commerciales courantes. Ses chiffres en géraniol cadrent seuls avec ceux obtenus par les méthodes les plus rigoureuses actuellement connues. Cette communication apporte quelques légères additions à celle antérieure faite le 11 décembre 1911 (*Bull. Soc. chim.*, 6 juillet 1912).

M. Pascal, en collaboration avec M. Laude, a entamé l'étude des dérivés azotés du vanadium, et principalement des dérivés aminés et iminés.

Les premiers essais leur ont montré que les trois atomes de chlore du trichlorure de vanadyle ne sont pas équivalents. Par réaction de ce corps sur les amines, en milieu anhydre, on obtient en effet des dérivés du vanadium trivalent, correspondant au type VO-NHR ; le trichlorure $VOCl^3$ se comporte alors comme le ferait le monochlorure VOCl.

En remplaçant l'amine par le gaz ammoniac, l'amidure de vanadyle $VONH^2$ formé au début peut être transformé peu à peu, par traitement à l'eau, en un dérivé iminé hydraté gris bleu, dont le complexe VO-NH-VO s'oxyde lentement à l'air.

Tous ces composés, solubles dans l'eau, sont facilement oxydés; les acides se transforment aussitôt en sels d'ammonium et de vanadyle.

Société chimique de France. — Section de Montpellier.

SÉANCE DU 8 JUILLET 1922.

M. Astruc expose les relations qui existent entre la richesse en manganèse et la proportion des cendres, dans les feuilles jeunes et âgées.

Il y a une dizaine d'années, M. Jadin et lui ont trouvé du manganèse dans *tous* les végétaux où ils l'ont cherché (80 plantes environ, appartenant à 32 familles différentes) et ont conclu à la *généralisation* de sa présence dans le règne végétal. Cette opinion, précisée et confirmée par les résultats récents de Gabriel Bertrand et de Mme Rosenblatt est donc admise définitivement.

Mais la distribution du manganèse dans la plante est, pour quelques organes, assez diversement interprétée suivant les auteurs, car elle varie avec « la saison, le terrain, l'exposition

même » du végétal, ainsi que l'ont rappelé G. Bertrand et Mme Rosenblatt. Il est donc bien difficile d'établir des règles très précises de répartition du manganèse dans les diverses feuilles d'un même rameau ; on ne peut que considérer des résultats d'ensemble et des comparaisons d'ordre général.

Il doit en être particulièrement ainsi, si l'on examine la teneur en manganèse des feuilles jeunes et âgées d'une même plante. Cette teneur, d'après les observations de Jadin et Astruc, rapportée au poids frais de la feuille, est en relation assez étroite avec le pourcentage en cendres des organes mis en œuvre.

Les feuilles les plus riches en cendres sont celles qui paraissent avoir la proportion en manganèse la plus accusée.

MM. Godchot et Gay. *Sur l'organisation scientifique et régionale du concours du carburant national, à Béziers.* — Les auteurs de la communication rappellent que le Comice agricole de Béziers a organisé, en avril dernier, un concours du carburant national (concours de formules).

Un Comité scientifique a été organisé à Paris. Ce Comité était chargé de l'examen des formules présentées par les concurrents, de leur classement, et de l'attribution définitive des prix.

D'autre part, une sous-commission scientifique dont faisaient partie MM. Pasquet, directeur des Services agricoles de l'Hérault ; Robert, industriel à Béziers et les auteurs de la communication, avait été constituée auprès du Comice agricole de Béziers. Cette sous-commission était chargée des essais préliminaires.

Les essais de laboratoire, réduits à l'étude de l'homogénéité des mélanges proposés, ont été effectués à l'Institut chimique de la Faculté des Sciences de Montpellier.

Les essais au banc ont été faits dans les établissements Clément Robert, à Béziers.

Les auteurs de la communication décrivent en détail l'excellente installation de ce banc d'essai. Ils font part des résultats obtenus qui montrent qu'il est, dès maintenant, possible d'adopter une formule de carburant absorbant entièrement les disponibilités actuelles en alcool.

Ces disponibilités ne dépassent pas le 1/10 de la consommation nationale en essence, le carburant ne pourrait contenir actuellement que 10 0/0 environ d'alcool et 90 0/0 d'essence.

Mais alors, pour rendre le mélange homogène, il faut lui ajouter un 3e constituant, jouant le rôle de solvant. Le cyclohexanol, l'alcool butylique et le crésol sont les dissolvants les meilleurs.

L'emploi, soit de l'alcool fort, approchant de 100° Gay-Lussac, soit de l'essence extra-légère, a été également proposé. Alors l'introduction d'un solvant devient inutile.

Les essais au banc, ainsi que les résultats de la course de consommation effectuée sur un parcours de 250 kilom., ont montré que, *sans rien changer au moteur* ni *au réglage*, les formules contenant de 10 à 20 0/0 d'alcool donnent des résultats *au moins* aussi bons que l'essence pure.

MM. W. Mestrezat et P. Girard montrent, par l'étude de la perméabilité de la cornée de l'œil aux ions d'un même sel que la vitesse de pénétration des deux ions est différente, les anions passant plus facilement que les cations.

Ce fait entraine, d'une part, pour la conservation de l'équilibration des charges, des ions de signes opposés, le déplacement en sens inverse d'anions mobiles tels que les ions ($\overline{Cl}$), que l'organisme utilise dans des échanges comme ions « compensation » ; d'autre part, on conçoit que les groupements ioniques réalisés des deux côtés du septum soient différents. Des équilibres chimiques qui n'expliqueraient pas les seules lois de l'affinité (formation d'HCl aux dépens de $BaCl^2$ et d'un acide organique peu dissocié par exemple), peuvent ainsi être reproduits.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 60. — Sur « les catalyseurs et l'équilibre chimique » ; par J. F. DURAND.

(9.6.1922.)

Dans un mémoire récemment paru sous ce titre au *Bulletin*, J. Clarens (1) met en doute l'assertion, admise « comme un dogme indiscutable, que l'introduction dans un système, d'un catalyseur ne peut modifier en rien l'équilibre du système ».

Cette assertion étant couramment présentée, en effet, comme une conséquence d'un principe de la thermodynamique, il m'a paru

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1922 (4), t. 31, p. 299.

intéressant d'examiner les objections soulevées contre elle dans ce mémoire.

L'auteur a repris expérimentalement l'étude de la réaction réversible :

$$2H^2O + 2Cl^2 \underset{II}{\overset{I}{\rightleftarrows}} 4HCl + O^2$$

qui constitue le principe de la préparation industrielle du chlore, par le procédé Deacon. On sait, que si l'on opère à une température constante, et si l'on désigne par [HCl], [O^2], [H^2O], [Cl^2], les concentrations respectives des quatre corps en équilibre dans ce système homogène, il existe une constante de l'équilibre déterminée par la relation :

$$\frac{[H^2O]^2.[Cl^2]^2}{[HCl]^4.[O^2]} = k$$

Le problème à résoudre est donc, en réalité, de savoir si la constante k est changée par la présence d'un catalyseur.

L'auteur admet que « en partant de systèmes ne renfermant que HCl et O^2 d'une part, Cl^2 et H^2O d'autre part, et en ne les soumettant que pendant un temps très court à la température de réaction, les effets constatés après refroidissement ne seront sensiblement dus qu'à l'une ou l'autre, suivant le cas, des deux réactions étudiées ».

Le mélange de chlore et de vapeur d'eau, nécessaire à l'étude de la réaction I, est produit en faisant barboter du chlore dans de l'eau; le mélange de gaz chlorhydrique et d'oxygène, nécessaire à la réaction II, est produit en faisant barboter de l'oxygène dans une solution fumante d'acide chlorhydrique.

Cela posé, l'auteur opère, à une température inconnue mais maintenue sensiblement constante, successivement les réactions I et II, d'abord sans catalyseur, puis avec du chlorure cuivrique comme catalyseur. De ses résultats numériques, il conclut que « sur l'une des réactions l'influence du catalyseur s'est manifestée par une augmentation de rendement approximativement de 1 à 3, sur l'autre de 0 à 0,85 environ. »

Dans une autre série d'expériences, à température plus élevée, la même inégalité a été observée, mais plus nettement encore.

Que faut-il conclure de là? J'admets volontiers, dans leur ensemble, les résultats numériques indiqués et la constatation qui

en découle. Mais je ne vois pas en quoi ceci montre que le catalyseur a influé *sur l'état d'équilibre du système*. Rien ne prouve que dans leur passage à travers la courte portion du tube soumise à la chaleur d'un seul bec de la grille, les gaz aient le temps d'arriver à l'état d'équilibre avant d'être soumis à l'analyse. *Mais l'équilibre serait-il atteint*, que le *rendement* n'aurait aucune raison d'être *amélioré également* par le catalyseur dans les réactions I et II.

En raison du mode d'introduction des corps appelés à réagir (du chlore saturé de vapeur d'eau d'une part, d'autre part de l'oxygène entraînant une quantité variable de gaz chlorhydrique et de vapeur d'eau), on ignore les concentrations initiales et on ne peut espérer aboutir, au moment de l'équilibre, à un mélange de même composition quantitative après les réactions I et II (avec ou sans catalyseur). La théorie n'exige qu'une chose, c'est que la constante k de l'équilibre ne soit pas modifiée par le catalyseur (1).

L'auteur rappelle ensuite le raisonnement classique : « Considérons un système supposé modifiable par un catalyseur, puis introduisons et enlevons ce catalyseur, ce qui est possible sans dépense de travail. Le renversement alternatif de la réaction créera des sources de chaleur et de froid qui pourront actionner indéfiniment un moteur thermique, et, par suite, réaliser le mouvement perpétuel, ce qui est impossible. » Il conteste la valeur de ce raisonnement, en faisant remarquer que, selon lui, le catalyseur ne reste pas inaltéré pendant les réactions. Il indique, en effet, plus loin que « ce qui reste du catalyseur » après les réactions, peut être formé de « plusieurs phases, chlorure cuivrique, oxyde cuivrique, oxyde cuivreux, oxychlorures ».

Mais s'il en était ainsi, on ne pourrait parler de *catalyse*. Les auteurs sont unanimes à ce sujet :

« On donne le nom de *catalyseurs* aux substances, qui, sans éprouver de transformations visibles, provoquent ou accélèrent les réactions (2). »

« ... Certains corps provoquent ou accélèrent une réaction sans éprouver eux-mêmes de changements apparents : tout au moins *les corps en question se retrouvent à la fin de la réaction dans le même état et en même quantité qu'au commencement*, de sorte

(1) Deux vérifications expérimentales du fait qu'un catalyseur n'influe pas sur l'état d'équilibre d'un système homogène sont citées par VANT'HOFF, dans ses *Leçons de Chimie physique*, Paris, 1898, 1re partie, p. 215.

(2) P. SABATIER, *La Catalyse en Chimie organique*, Paris et Liége, 1920, 2e édition, p. 1.

qu'ils peuvent produire la transformation de quantités illimitées (1). »

En dehors des altérations secondaires dues à l'action de traces d'impuretés, de produits goudronneux, etc., on peut affirmer qu'une condition essentielle pour qu'il y ait catalyse, est justement que, une fois le régime établi, le corps accélérant la réaction demeure inaltéré. Ceci ne va pas à l'encontre de la théorie des composés intermédiaires formés par le catalyseur, et qui paraît vraisemblable, au moins dans certains cas : *si quelques-uns de ces composés ont pu être isolés, ce n'est jamais dans les conditions de température, etc., où il y a catalyse.*

Le catalyseur restant identique à lui-même, le raisonnement thermodynamique est valable : si, une fois l'équilibre établi, on isole le catalyseur du système gazeux en poussant une cloison (2), qui enferme avec lui une portion du gaz, l'équilibre du système gazeux privé de catalyseur ne changera pas; car, s'il changeait, en enlevant la cloison, on rétablirait l'équilibre primitif, et en recommençant indéfiniment on pourrait créer du travail sans dépense d'énergie.

Le travail de J. Clarens aura eu l'intérêt d'attirer l'attention sur l'insuffisance regrettable de l'affirmation courante *qu'un catalyseur accélère également une réaction et la réaction inverse.*

En réalité, *au voisinage* de l'état d'équilibre, *le catalyseur accélèrera davantage celle des réactions I et II qui doit conduire à l'équilibre.* Les vitesses des deux réactions tendront à devenir égales lorsqu'on se rapprochera de plus en plus de l'état d'équilibre; et ceci en vertu de la continuité, puisque, *dans l'état d'équilibre, ces deux vitesses doivent être égales exactement.*

Pour deux états *éloignés* de l'état d'équilibre et situés *de part et d'autre* de l'état d'équilibre, la thermodynamiqne n'indique plus rien sur l'influence du catalyseur.

N° 61. — Sur l'autoxydation des composés sulfurés organiques; par M. Marcel DELÉPINE.

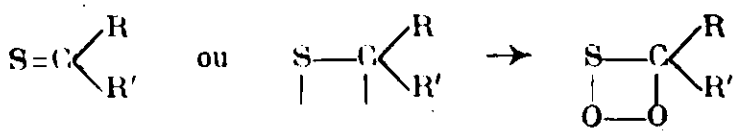
(2.6.1922).

Dans une série de mémoires parus en 1910, 1911 et 1912, j'ai fait connaître la singulière propriété que possèdent certains com-

(1) Van't Hoff, *loc. cit.*, p. 215.

(2) Horizontalement ou non, ceci n'a guère d'importance. Comme il s'agit, en

posés sulfurés de s'oxyder spontanément à l'air, à la température ordinaire, avec production de fumées et de lumière visible dans l'obscurité (1). Cette propriété ne se rencontre que dans les combinaisons dont le soufre est engagé dans une double liaison, si on les écrit à la façon ordinaire (I); mais il est plus logique d'y considérer le soufre et l'élément voisin, carbone ou phosphore, comme simplement liés avec affinités libres (II); on peut alors s'imaginer que ce soufre demi combiné, possédant une volatilité dont le soufre solide est dépourvu, est plus facilement oxydable que ce dernier et devient oxyluminescent. Dans un article publié dans le *Bulletin des Sciences pharmacologiques* (2), j'ai émis l'hypothèse que les valences libres en fixant une molécule d'oxygène, donnaient naissance à une sorte d'ozonide (III) contenant un atome de soufre :



(I). (II). (III).

Cet ozonide subissait ensuite des décompositions suivies de nouvelles oxydations, d'où résultait de l'acide sulfurique (et aussi de l'acide sulfureux et du soufre).

Quoi qu'il en soit, j'ai signalé comme oxyluminescentes, c'est-

effet, d'une réaction qu'on va répéter *indéfiniment*, on peut toujours supposer qu'on la fasse un nombre pair de fois, auquel cas le travail *total* nécessité par le déplacement de la cloison est nul.

(1) M. Delépine, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1910, t. 7, p. 404, 722, 894, 988; 1911, t. 9, p. 901, 904; 1912, t. 11, p. 576.

(2) M. Delépine, *Bull. Sc. Pharm.*, 1910, t. 17, p. 501.

Dans deux travaux importants, M. Billeter s'est occupé du même sujet dans un sens quelque peu différent. Il a fait étudier l'autoxydation des éthers alcoylsulfocarbamiques $RO.CS.NR_1R_2$ par M. H. Berthoud (Thèse de Lausanne, 1905) et en a publié l'essentiel aux *Berichte*, 1910, t. 43, p. 1853, lorsque j'eus fait connaître mes premières recherches. En 1918, avec M. Wavre, il vient de publier dans les *Helvetica chimica acta*, 1918, t. 1, p. 167, un second mémoire relatif à l'autoxydation des autres classes de composés sulfurés dont j'avais reconnu l'oxyluminescence.

Dans le travail de M. Berthoud, le produit intermédiaire est écrit avec la formule *a*; dans celui de MM. Billeter et Wavre, avec la formule *b*.

à-dire spontanément oxydables avec phosphorescence, les combinaisons suivantes :

$$S{=}CCl^2 \qquad S{=}C\begin{cases}Cl\\OCH^3\end{cases};\ \ldots\ \begin{matrix}Cl\\OC^2H^5\end{matrix};\ \ldots\ \begin{matrix}Cl\\OC^3H^7\end{matrix}$$

$$S{=}C(OCH^3)^2; \qquad S{=}C(OC^2H^5)^2 \ (1)$$

$$S{=}C\begin{cases}SCH^3\\OCH^3\end{cases};\ \ldots\ \begin{matrix}SCH^3\\OC^2H^5\end{matrix};\ \ldots\ \begin{matrix}SC^2H^5\\OCH^3\end{matrix};\ \ldots\ \begin{matrix}SC^2H^5\\OC^2H^5\end{matrix};\ \ldots\ \begin{matrix}SCH^3\\OC^3H^7\end{matrix};\ \ldots\ \begin{matrix}SC^3H^7\\OCH^3\end{matrix}$$

$$S{=}C\begin{cases}CH^3\\OCH^3\end{cases};\ \ldots\ \begin{matrix}CH^3\\OC^2H^5\end{matrix};\ \ldots\ \begin{matrix}C^2H^5\\OC^2H^5\end{matrix};\ \ldots\ \begin{matrix}C^4H^9_{(i)}\\OCH^3\end{matrix};\ \ldots\ \begin{matrix}C^4H^9_{(i)}\\OC^2H^5\end{matrix};\ \ldots\ \begin{matrix}C^6H^5\\OCH^3\end{matrix}$$

$$S{=}C\begin{cases}OCH^3\\N(CH^3)^2\end{cases};\ \ldots\ \begin{matrix}OC^2H^5\\N(CH^3)^2\end{matrix};\ \ldots\ \begin{matrix}OCH^3\\N(C^2H^5)^2\end{matrix};\ \ldots\ \begin{matrix}OC^2H^5\\N(C^2H^5)^2\end{matrix}$$

$$S{=}PCl^3; \quad S{=}PCl^2(OCH^3); \quad SPCl^2(OC^2H^5); \quad SPCl^2(OC^3H^7)$$

$$S{=}P(OCH^3)^3; \quad S{=}P(OC^2H^5)^3; \quad S{=}PCl^2(C^2H^5); \quad S{=}P(C^2H^5)^3 \ (1)$$

Sans exception, l'oxyluminescence est d'autant moins perceptible que la molécule est plus compliquée.

Quand il n'y a pas de soufre doublement lié, il n'y a pas d'autoxydation, ainsi que je l'ai signalé pour de très nombreuses substances dont beaucoup peuvent être isomères des précédentes; par exemple, $CO(SCH^3)^2$, $CO.N(CH^3)^2(SCH^3)$, etc.

La condition de la double liaison n'est d'ailleurs pas suffisante. Ainsi, $S{=}C[N(CH^3)^2]^2$, $S{=}C(SR)(NR_1R_2)$, $S{=}C(NH^2)(OCH^3)$, etc., ne sont pas oxyluminescents.

Lors de mes recherches, je me suis trouvé en compétition avec M. Billeter, mais ce savant s'est surtout orienté vers l'étude du soufre oxydé, tandis que je me suis occupé principalement des phénomènes de luminescence que j'avais découverts.

(1) La lueur de $S{=}C(OC^2H^5)^2$ est des plus douteuses; des observations ultérieures ne m'ont pas permis de la percevoir de nouveau. Le produit est cependant autoxydable, car il figure parmi ceux que MM. Billeter et Wavre ont étudiés; en accélérant son oxydation par l'acide acétique, on arrive aux mêmes conclusions.

A la liste ci-dessus, on peut ajouter $S{=}C(OCH^3)(OC^2H^5)$ (éb. 137-140°) qui fume légèrement à l'air, et beaucoup en présence d'acide acétique ou d'ammoniaque. $S{=}P(C^2H^5)^3$ luit également ; cette substance placée sur une brique chauffée se met à luire dès sa fusion (à 152°); du soufre placé à côté ne luit pas encore. De plus, $S{=}PCl(OCH^3)^2$ dont je n'avais pas constaté l'oxyluminescence luit aussi, très facilement; on verra plus loin quelles circonstances avaient masqué cette propriété.

En 1911-1912, j'avais déjà réuni un très grand nombre de faits dont la difficile interprétation avait différé la publication (1); le travail tout récent de MM. Moureu et Dufraisse sur les antioxygènes (2) m'engage à les faire connaître plus amplement. J'exposerai ces recherches dans l'ordre suivant :

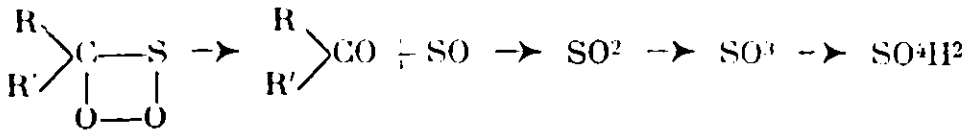
1° Moyens d'observation; 2° rôle de la vapeur d'eau; 3° limitation et petitesse de l'oxydation; 4° pressions d'oxygène nécessaires à l'oxyluminescence; 6° permanence de l'arrêt de l'oxydation; 7° substances empêchantes ; antioxygènes ; 8° substances favorisantes; 9° cas du chlorosulfure de carbone dans l'oxygène; 10° cas du chlorosulfure de carbone en présence d'éther; 11° cause de la limitation ; comparaison de l'oxyluminescence des composés sulfurés avec celle du phosphore ; conclusions générales.

Si je me permets d'entrer dans beaucoup de détails, le lecteur voudra bien penser qu'ils ne sont pas inutiles, puisque plusieurs des combinaisons dont il s'agit ont été manipulées bien des fois avant moi, sans qu'on ait soupçonné leurs réactions spontanées au contact de l'air.

I. — Moyens d'observation.

On peut opérer de deux façons : observer les fumées ou les lueurs phosphorescentes.

Pour voir les fumées, on répand quelques gouttes de substance sur un papier à filtrer que l'on suspend au centre d'un flacon (3 à 10 litres), au fond duquel on a laissé tomber quelques gouttes d'eau. Il est bien rare que les vapeurs en s'oxydant ne produisent pas un nuage blanc bleuâtre qui se répand peu à peu partout; ce nuage résulte vraisemblablement de la transformation de SO, en SO^2, puis en SO^3 ou SO^4H^2



Le nuage met un temps considérable à se déposer, tout en étant très mobile. On peut rincer ensuite le flacon avec un peu d'eau et

(1) Au Congrès de l'*Association française pour l'avancement des Sciences*, tenu à Dijon en 1911, j'avais indiqué : la limitation, les pressions minima, les actions empêchantes de diverses vapeurs, la non-influence de la dessiccation, les précautions à prendre pour les observations. Voir le compte rendu de la 40e session, Dijon, 1911, p. 63.

(2) Ch. Moureu et Ch. Dufraisse, *C. R. Ac. Sc.*, 1922, t. 174, p. 258.

constater qu'elle décolore ordinairement l'iode et précipite le chlorure de baryum.

La formation de fumées est en certains cas très intense. Parmi les manipulations les plus instructives qui la manifestent, je citerai la suivante, facile à répéter. On prend 1 cc. d'alcool méthylique, on y ajoute une goutte de lessive de soude, puis une goutte de sulfure de carbone et enfin, une goutte de sulfate de méthyla. On agite après chaque addition de substance; on ajoute en dernier lieu une dizaine de co. d'eau; le liquide opalescent prend une vive odeur ozonée et fume abondamment; versé dans un récipient d'un quart à un demi-litre, il le remplit d'abondantes fumées blanches qu'on peut enlever par insufflation pour les voir se régénérer à de nombreuses reprises; quelques gouttes dans un tube d'essai le remplissent de fumées, etc.

Dans ces conditions, la suite des réactions a engendré du thiosulfocarbonate de méthyle :

$$CH^3\text{-}OH + NaOH + CS^2 = CH^3O\text{-}CS\text{-}SNa + H^2O$$

$$CH^3O\text{-}CS\text{-}SNa + (CH^3\text{-}O)^2SO^2 = CH^3O\text{-}CS\text{-}SCH^3 + CH^3O\text{-}SO^2\text{-}ONa$$

On peut donner à cette expérience une forme tout particulièrement intéressante en remplaçant le sulfure de carbone pur par un dixième de cc. de tétrachlorure de carbone industriel; les quelques centièmes (1 à 2) de sulfure de carbone que retient ordinairement le tétrachlorure suffisent à la production de fumées; naturellement, elles durent moins longtemps qu'avec le sulfure pur.

L'ammoniaque, en favorisant les oxydations, comme l'ont indiqué MM. Billeter et Wavre, produit des fumées plus épaisses avec certains corps, pour deux raisons : 1° en augmentant la quantité de matière oxydée ; 2° en formant une poussière de sels ammoniacaux avec les acides résultant de l'oxydation.

Des traces d'acide acétique augmentent considérablement les fumées; on peut ainsi discerner très vite l'autoxydation, parfois difficile à constater, de corps, tels que : $CS(OC^2H^5)^2$, $CS(OCH^3)(OC^2H^5)$, $CH^3O.CS.SC^3H^7$, $C^4H^9.CS.OCH^3$, $C^2H^5.CS.OCH^3$. Si l'on suspend au centre d'un grand flacon un papier imbibé de $CH^3O.CS.SCH^3$ contenant de l'acide acétique, l'oxydation est si vive que l'on voit les fumées monter droit par suite de leur échauffement au foyer de l'oxydation; un papier buvard imbibé de ce mélange et disposé en cornet pour former une sorte de cheminée élève d'une dizaine de degrés un thermomètre à faible

réservoir placé au contre du cornet; la chaleur dégagée est sensible à la main. On reviendra plus loin sur ces réactions.

Pour voir la phosphorescence des substances les plus favorables, on peut se contenter d'en déposer quelques gouttes au fond d'un petit cristallisoir de 5-6 cent. de diamètre ou sur un papier à filtrer, puis de regarder dans l'obscurité s'il y a une lueur. En couvrant le cristallisoir d'une main pendant que l'autre main échauffe le fond, puis découvrant brusquement le vase, on augmente les chances de réussite dans les cas limites; on peut encore placer le papier entre les deux mains disposées en creux l'une sur l'autre, puis le découvrir; une brusque insufflation active souvent les luminescences; l'élévation de température, même celle produite par les mains, est sûrement un facteur favorable.

Dans ces expériences comme dans les suivantes, on doit toujours commencer par séjourner dans la chambre noire pour que l'œil acquière une sensibilité suffisante; le temps nécessaire est très variable suivant l'éclairement de la journée ou des pièces que l'on vient de quitter. Le plus prudent est de ne pas faire d'expérience avant d'avoir aperçu très nettement la lueur émise par le thiosulfocarbonate diméthylique; il est même bon d'attendre encore 1 ou 2 minutes de plus, car ce corps luit très fortement. On constate à cet égard qu'il faut des temps très variables pour que l'œil ne soit plus irradié : si l'on opère tout à la fin du jour ou plus tard, quelques minutes sont toujours suffisantes; si l'on vient du dehors par un très beau soleil d'été, il faut parfois plus d'un quart d'heure.

On opère plus commodément tout en réduisant au minimum l'expansion des vapeurs malodorantes de la plupart de ces corps sulfurés et en augmentant la sensibilité de la détermination, si on renferme la substance ($0^{gr},1$ environ) dans une ampoule scellée que l'on introduit dans un ballon ou un flacon de 1 à 2 litres, muni d'un robinet permettant de faire le vide et garni d'une goutte d'eau. Si on rompt l'ampoule par une secousse brusque, on voit une lueur se développer. On peut aussi évacuer l'air du récipient et fermer le robinet; après avoir cassé l'ampoule, on ouvre le robinet, lentement; tout d'un coup, on voit une flamme blanc jaunâtre remplir le récipient et y persister plus ou moins longtemps, parfois près de 20 secondes, comme avec le thione-éthanoate de méthyle $CH^3.CS.OCH^3$.

Si on a soin de refermer le robinet aussitôt la lueur perçue et si cela s'est effectué avant que la pression atmosphérique ait été atteinte, il est rare qu'une nouvelle rentrée d'air ne provoque pas

une nouvelle flamme; il y a des substances pour lesquelles on a pu compter jusqu'à 6 illuminations successives avant d'atteindre la pression atmosphérique [$CS(OCH^3)(SCH^3)$; $S=P(OCH^3)^3$; $S=P(OC^2H^5)^3$; $S=PCl^3$; $S=CCl^2$ et d'autres, certainement].

La succession de ces flammes démontre que la première ou les premières combustions n'ont pas intéressé toute la matière combustible, bien qu'il y ait eu dès le début une quantité plus que suffisante d'oxygène pour former le présumé ozonide X^2CSO^2. En effet, dans une de ces expériences, on avait pris $0^{gr},112$ de $CS(SCH^3)(OCH^3)$ dans un ballon de 1500 cc.; ce poids n'aurait fixé que l'oxygène de 125 cc. d'air environ pour former le complexe, et le double, si l'on admet que SO se change en SO^3; de sorte que dès la rentrée de 250 cc. d'air, soit 1/6 d'atmosphère, il y avait sûrement assez d'oxygène. Il y a donc eu une limitation de l'oxydation; puis elle a repris avec de nouvelles rentrées d'air; ce phénomène m'avait frappé dès le début de mes recherches ; il se prête à des expériences curieuses, avec les substances très actives.

On fait tomber, par exemple, quelques gouttes de thione-acétate de méthyle $CH^3.CS.OCH^3$ dans un flacon à large goulot de 250 à 500 cc.; on voit nettement, après l'inflammation générale du début, une lueur qui rôde aux environs du goulot et y persiste longtemps : c'est le mélange d'air et de vapeur qui vient alimenter sa combustion au contact d'air nouveau. Si on introduit un peu brusquement un doigt dans le flacon, l'air déplacé qui sort produit une flamme; quand on retire le doigt, l'air qui le remplace fournit une lueur très brillante; de plus, il se produit une traînée phosphorescente qui suit le doigt, parfois jusqu'à 20 centimètres de distance. On peut répéter ces illuminations un très grand nombre de fois avec quelques gouttes de substance.

Si on échauffe le goulot en le tenant quelque temps dans la main, on voit après la combustion générale du début une série de flammes successives vers la partie supérieure, flammes qui, à mon avis, sont autant d'explosions spontanées se produisant toutes les fois que la vapeur organique et l'air sont en proportions convenables.

Si on insuffle de l'air dans un flacon contenant la vapeur, c'est ordinairement à la sortie qu'on voit le nuage lumineux se former; une très petite quantité de matière peut concourir à la formation d'un volume considérable d'air phosphorescent. C'est encore la conclusion d'expériences telles que la suivante : on brise dans un ballon vide une ampoule de quelques décigrammes de $PS(OCH^3)^3$; tout d'abord, on peut produire 5-6 illuminations successives

jusqu'à la pression atmosphérique; si on vide de nouveau le ballon et laisse rentrer de l'air, nouvelles flammes; de même, après un troisième et un quatrième vides. Il ne faut toutefois pas exagérer la petitesse de la dose initiale; ainsi avec $0^{gr},014$, dans $1^{l},5$, il n'y a que la première série d'expériences de possibles, ce que l'on conçoit aisément, cette petite quantité de matière pouvant se volatiliser à peu près intégralement et être enlevée lors du deuxième vide.

Si l'on fait passer un courant d'air sur un peu de substance placée dans un tube, il y a phosphorescence dans le voisinage de la substance; mais c'est surtout en débouchant dans l'air que les lueurs et les fumées se produisent. M. L. Bloch a montré que, comme pour le phosphore, on pouvait, en quelque sorte, détacher la phosphorescence de la substance combustible et la maintenir à une distance quelconque, par un réglage convenable du courant d'air. Pour le dire en passant, M. L. Bloch a constaté que l'autoxydation des substances sulfurées ne produisait aucune ionisation de l'air ambiant (1).

L'ensemble des expériences précédentes prouve avec la dernière évidence qu'il n'y a qu'une fraction intime de la matière autoxydable qui réagit chaque fois qu'on la dilue dans de nouvel air, comme si dans un espace donné la réaction n'était jamais complète.

La considération des fumées conduit aux mêmes conclusions. Par exemple, $0^{gr},001$ de $CS(OCH^3)(SCH^3)$ dans une capacité d'un litre d'air humide donne des fumées qui disparaissent après quelques heures; si, au bout de deux jours, on débouche le récipient, de nouvelles fumées se produisent au voisinage du goulot; la même constatation peut se renouveler après huit jours.

On peut se demander si la luminescence et les fumées sont simultanées. Une réponse directe est difficile, car, pour voir la luminescence, il faut se mettre dans l'obscurité et l'on ne voit pas les fumées, tandis qu'au jour, c'est l'inverse. En tous cas, en s'éclairant aussi vite que possible après avoir aperçu les lueurs, on trouve toujours les fumées.

Des expériences curieuses faciles à exécuter avec le chlorosulfure de carbone $SCCl^2$ permettent toutefois de résoudre la question, en même temps qu'elles démontrent la réalité des mélanges explosifs spontanés auxquels j'ai fait allusion plus haut. On place au fond d'une éprouvette de 20 à 30 cc. une petite quantité de

(1) Léon Bloch, *Thèse de Doct. ès sciences*, Paris 1910, p. 97; *Ann. Chim. et Phys.*, [8]. 1911, t. **22**, p. 491.

chlorosulfure. On voit tout d'abord un nuage épais se former, qui s'éclaircit peu à peu sans cependant que l'atmosphère devienne limpide; puis, à un moment donné, il se produit à la partie supérieure un éclaircissement subit qui se propage de haut en bas avec une régularité remarquable, balayant l'éprouvette suivant un front parfaitement horizontal; l'atmosphère de l'éprouvette devient ainsi plus transparente, mais quelques instants après, de l'ordre de la seconde, elle s'opacifie fortement pour devenir ensuite peu à peu plus claire. Au bout d'un certain temps, le phénomène se reproduit identiquement, et l'on peut ainsi observer une série de combustions rythmées qui résultent de toute évidence de l'explosion spontanée des mélanges de vapeur organique et d'air, lorsque leur composition est devenue convenable, ce qui arrive nécessairement par suite des phénomènes de diffusion. On ne réussit pas toujours ces expériences, mais on provoque très souvent l'explosion en introduisant le doigt ou un objet tiède dans le haut de l'éprouvette. Naturellement, ces explosions se font sans aucun bruit.

Or, si l'on se place dans l'obscurité, on voit nettement, à chaque combustion explosive spontanée, une flamme horizontale qui se déplace de haut en bas, apparemment avec la même vitesse que le front d'éclaircissement observé au jour. Comme les fumées ne se produisant que postérieurement au déplacement de ce front, il n'y a pas de doute que la fumée est consécutive à la luminescence.

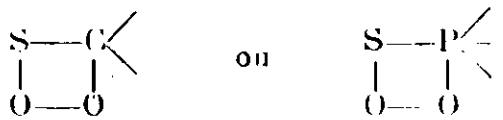
On peut interpréter les phénomènes observés de la façon suivante. Dans le mélange de $S{=}CCl^2$ et d'air, lorsque les proportions sont convenables, il se produit avec lumière la combinaison O^2SCCl^2; celle-ci, au contact de l'air excédent, s'oxyde à son tour en donnant, au moins en partie, de l'acide sulfurique qui produit les fumées. Ces explications, concernant le chlorosulfure de carbone, sont vraisemblablement valables pour les autres composés sulfurés.

Dans les expériences de M. Billeter et de ses collaborateurs, on agitait le produit sulfuré avec de l'oxygène et une base (potasse, soude, magnésie, oxyde de zinc, ammoniaque) et récoltait dans la solution alcaline un mélange de sulfate, de sulfite, d'hyposulfite et de trithionate. Ces corps résultent de l'action simultanée de l'air et des alcalis sur le SO, complémentaire du $O{=}CRR'$, isolé effectivement dans plusieurs cas par ces savants.

Une expérience qui est encore en faveur de la formation préalable de l'ozonide complexe est basée sur les différences fonda-

mentales d'odeur des composés pourtant très voisins $CS(OCH^3)^2$, $CS(OC^2H^5)^2$ et même $CS(OCH^3)(OC^2H^5)$; le premier a une odeur vive, piquante, ozonée, tandis que les deux derniers, si peu autoxydables spontanément qu'on ne peut ordinairement pas en voir les fumées, ont une odeur totalement différente, un peu fétide, qui n'a rien de vif. Or, si l'on met les vapeurs de ces deux derniers dans une atmosphère légèrement acétique (une goutte à 1/100), ils prennent aussitôt l'odeur vive de leur homologue inférieur, et répandent des fumées. L'acide acétique favoriserait la formation de l'ozonide sulfuré.

On en déduirait encore comme conséquence que le fond d'odeur commun de tous ces corps autoxydables serait dû à la formation d'un ozonide, tel que :



La plupart des ozonides vrais ont également une odeur piquante.

Expériences dans l'oxygène. — Quelques expériences ont été exécutées en rompant dans l'oxygène à la pression atmosphérique des ampoules de $CS(OCH^3)(SCH^3)$, $CH^3CS(OC^2H^5)$, $CS(OCH^3)^2$, $Cl.CS.OCH^3$. (On sait que le phosphore ne luit pl.s dès que la pression de l'oxygène dépasse 520 mm. environ.) La lumière a été très vive dans tous les cas, mais sans entraîner non plus la combustion totale; un peu d'ammoniaque versée dans tous les flacons y a déterminé une nouvelle et brillante illumination. En même temps, ces expériences démontrent que l'ammoniaque n'empêche pas la formation de lumière.

Dans les expériences avec l'acide acétique, la phosphorescence est également avivée.

II. — Rôle de la vapeur d'eau.

On sait que certaines réactions qui s'effectuent sans difficulté en présence de vapeur d'eau n'ont pas lieu ou exigent des conditions différentes, en l'absence totale d'humidité. J'ai tenté quelques expériences à ce sujet avec le thiosulfocarbonate et le diméthylsulfocarbamate de méthyle. Des ampoules ont été rompues dans des récipients dont l'air avait été desséché pendant quatre jours par de l'anhydride phosphorique : la phosphorescence a eu lieu avec intensité. Cependant, comme on n'avait opéré que sous une pression de 600 mm., on a pu ensuite faire rentrer de

l'air ordinaire; il s'est produit avec le thiosulfocarbonate de méthyle une illumination plus vive que dans l'air desséché, comme si l'humidité de l'air ordinaire la favorisait.

On peut conclure que la présence de la vapeur d'eau n'est pas indispensable, à moins qu'il en faille tellement peu que l'air enfermé dans l'ampoule au moment du scellement (environ $0^{cc},5$ soit considéré comme ayant apporté une humidité suffisante; ce serait une quantité de l'ordre de $0^{mgr},005$ répartie dans $1^{l},5$ de capacité.

D'ailleurs, que cette quantité d'eau ait une influence ou non, sur l'origine même de la réaction, les expériences faites en présence d'anhydride phosphorique présentent un autre intérêt; elles résolvent de façon formelle la question posée plus haut de l'ordre relatif des lueurs et des fumées, pour la raison bien simple que les lueurs se produisent sans qu'il y ait alors de fumées; comme il n'y a pas de vapeur d'eau, il ne peut se produire d'acide sulfurique et, partant, pas de gouttelettes de cet acide auxquelles il convient d'attribuer les nuages.

Ces expériences ont été répétées en 1922 avec $CH^3.CS.OCH^3$, $CH^3.CS.OC^2H^5$ et $CH^3O.CS.SCH^3$.

III. — Limitation et petitesse de l'oxydation

Les expériences précédentes montrent qu'il n'y a qu'une petite fraction de matière sulfurée qui s'oxyde pour un volume déterminé d'air, mais laissent indécis l'ordre de grandeur de cette oxydation.

J'ai fait diverses expériences à la température ordinaire, en plaçant dans de grands flacons de 10 litres des quantités variables de quelques composés sulfurés, principalement le thiosulfocarbonate diméthylique. Le composé sulfuré était placé dans une cupule de verre suspendue au milieu du flacon. Dans une première série, le soufre passé à l'état d'acide sulfurique fut dosé au bout de trois jours, dans l'autre au bout de dix jours. Il ne peut s'agir ici que de recherches destinées à donner une idée approchée du phénomène, car des expériences rigoureuses exigeraient que l'on évacuât l'atmosphère des flacons avant de récolter leur contenu; en effet, pour extraire les produits formés, il faut ouvrir les flacons, ce qui a pour résultat d'introduire de l'air frais qui provoque aussitôt une nouvelle oxydation dont les produits peuvent se joindre à ceux qui préexistaient; on se contente donc de mouiller les parois des flacons avec une cinquantaine de gr. d'eau

qu'on verse aussitôt dans un vase à précipitation chaude; on renouvelle cette eau pour rincer, mais on se garde bien d'agiter.

L'eau extraite a une réaction acide, elle décolore l'iode ioduré; l'iode consommé ne correspondait qu'à une petite fraction de l'acidité (jamais plus d'un cinquième), sans doute parce qu'en raison du grand excès d'air les degrés inférieurs d'oxydation avaient eu le temps de disparaître. Les expériences de M. Billeter, en raison de la rapidité d'oxydation et de sa non limitation ne duraient qu'une demi-heure à une heure; de plus, la fixation immédiate des acides du soufre par les alcalis pouvait empêcher plus aisément l'oxydation ultérieure.

Voici les résultats avec $CS(SCH^3)(OCH^3)$ dont le soufre oxydable serait de 26,4 0/0.

3 jours :

Subst.....	0,0079	0,0456	0,0695	0,0940	0,1382	0,2368	0,3325
S%oxydé.	16.0	15.0	12.5	9.0	6.0	4.4	4.2

10 jours :

Subst.....	0,0192	0,0482	0,0490	0,0908	0,1370	0,1675	0,3145
S%oxydé.	19.4	16.5	10.4	6.8	6.0	4.4	2.8

On voit que pour de petites quantités, même quelques milligrammes par litre d'air, l'oxydation n'est pas totale, ce qu'une expérience citée plus haut avait déjà démontré; si l'on force la quantité de matière, la quantité de soufre oxydé absolu augmente, mais bien moins vite, de sorte que la fraction relative détruite devient de plus en plus faible; elle se réduit à environ 1/9 avec 30 milligr. de composé sulfuré par litre.

Une autre série d'expériences a été faite à chaud, dans des ballons de 3l,3 et 3l,5 que l'on scellait, puis chauffait par le fond au bain-marie bouillant, après avoir mis une goutte d'eau avec l'éther thiosulfocarbonique. Une partie des ballons fut chauffée 10 minutes, l'autre, une heure. Voici les résultats rapportés à ce qu'ils auraient été pour une capacité de 10 litres, afin de rendre les résultats comparables aux précédents.

10 minutes :

Subst.....	0,0306	0,0795	0,1155	0,1521	0,2406	0,3585	1,9338
S%oxydé.	15.3	10.8	7.1	9.0	4.0	2.3	1.3

1 heure :

Subst.....	0,2532	0,3948	1,0155	2,175
S % oxydé.....	3.9	2.5	1.7	1.0

Les résultats sont exactement du même ordre qu'à froid; les concentrations ayant été plus fortes pour certaines expériences on voit que la proportion oxydée est devenue relativement plus faible encore. Il est possible qu'en procédant par alternances de chauffages et de refroidissements, on avance un peu plus l'oxydation. En effet, si après avoir chauffé un ballon, on le refroidit jusqu'à condensation complète des fumées, un réchauffement même modéré fait apparaître un nouveau nuage et cela à plusieurs reprises. Ce phénomène se produit, d'ailleurs, aussi dans les flacons de 10 litres; il m'est arrivé bien des fois de les voir, dans la matinée, se troubler par suite du réchauffement diurne. Mais la totalisation de ces effets supplémentaires doit être bien faible, comme le démontreront des expériences citées plus loin qui ont durée 10 années.

Quelques oxydations ont été exécutées avec le diméthylsulfocarbamate de méthyle $(CH^3)^2N.CS.OCH^3$:

3 jours à froid :

Subst.....	0,363	0,1367	0,1965	à 100°	0,0700
S % oxydé.....	23.3	12.2	11.7		17.2

L'oxydation est nettement plus avancée qu'avec le thiosulfocarbonate de méthyle, cependant sans devenir complète, le soufre oxydable était de 26,9 0/0.

Si l'on place un composé sulfuré assez peu volatil dans un espace dont l'air peut se renouveler, dans un ballon, dans une fiole conique, par exemple, on le voit fumer pendant très longtemps; il se forme des quantités appréciables d'acide sulfurique qui attirent l'humidité de l'air et restent dans le vase sous forme d'un liquide très acide, ordinairement accompagné de cristaux de soufre.

Ainsi 1gr,08 de $CS(OCH^3)(SCH^3)$ a fumé du 27 mars au 27 juin 1910 en donnant 0gr,003 de soufre en nature et 0gr,046 à l'état d'acide sulfurique; 1 gr. de $CS(OCH^3)N(CH^3)^2$ a donné 0gr,036 de soufre cristallisé et 0gr,052 sous forme d'acide en partie combiné à de la diméthylamine; 1 gr. de $PS(OCH^3)^3$ a fourni après 20 jours 0gr,005 de soufre cristallisé et 0gr,0488 de soufre sulfurique; il s'était également formé de l'acide phosphorique.

IV. — Pressions d'oxygène nécessaires a l'oxyluminescence

Pour que les oxydations soient visibles dans l'obscurité, il faut une certaine quantité d'air (ou d'oxygène); il est possible qu'elles

se fassent avec des quantités moindres; mais elles porteraient alors sur trop peu de matière pour produire un phénomène lumineux perceptible à l'œil. Quoi qu'il en soit, pour avoir une idée de la grandeur de la pression nécessaire à l'oxyluminescence, on peut opérer de la façon suivante :

On place dans un ballon vide, garni d'une ou deux gouttes d'eau, une ampoule scellée de liquide que l'on rompt dans l'obscurité; après quelques instants, on ouvre le robinet jusqu'à apparition de la lueur. A ce moment, on mesure la pression de l'air introduit dans le ballon; il est évident qu'elle est trop forte. On fait alors une autre expérience en brisant une ampoule dans le ballon dont on a raréfié l'air à une pression sensiblement inférieure à celle qui vient d'être mesurée; s'il y a luminescence, on refait une troisième expérience à une pression encore inférieure et ainsi de suite, jusqu'au moment où de deux expériences à des pressions assez rapprochées, l'une donne une lueur, et la plus basse, pas. Voici quelques chiffres :

Substance.	Pression d'air humide.	Pression d'oxygène (environ).
$CSCl^2$	30^{mm}	5^{mm}
CH^3-CS-OCH^3	30	5
CH^3S-CS-OCH^3	40	7
$(CH^3)^2N$-CS-OCH^3	150	28
$PSCl^3$; $PS(OCH^3)^3$	140	26

On a supposé que l'humidité comptait pour 10 mm. de pression.

Ces expériences seraient intéressantes à contrôler par des moyens plus précis dans lesquels on noterait, non pas la luminescence qui dépend de la sensibilité de l'œil, mais la quantité d'acide sulfurique formé.

V. — Détente des gaz ayant subi l'oxyluminescence

Si l'air qui s'est illuminé au contact d'une vapeur de composé sulfuré est détendu, il offre encore de nouvelles singularités.

Par exemple, on prend deux ballons A et B de capacités à peu près égales, munis de robinets et d'ajutages permettant de les faire communiquer; on fait le vide dans le ballon B au moyen de la trompe à eau ; on rompt une ampoule de $CS(OCH^3)(SCH^3)$ dans le ballon A contenant de l'air à la pression ambiante, ce qui produit la flamme ordinaire. Après que celle-ci est éteinte, on ajuste A et B et l'on fait communiquer les deux ballons; il se forme dans le goulot de B un véritable jet lumineux qui tourbillonne ensuite

dans le ballon; on peut réajuster B avec un troisième ballon vide C et voir de nouvelles lueurs dans ce dernier. Si, ensuite, on rétablit la pression atmosphérique dans chacun de ces ballons, ils s'illuminent à nouveau.

Voici d'autres détails relatifs à un essai avec le sulfochlorure de carbone. On a brisé une ampoule de $0^{gr},14$ de ce corps dans un ballon A de 2 litres, ce qui permet une vaporisation totale; on a mis A en communication avec un ballon B de 2 litres vide; puis détendu B dans un ballon vide C de $1^{l},5$. B et C se sont illuminés et l'air en rentrant sous la pression atmosphérique dans A, B et C les a illuminés derechef. Mais il y a mieux, si on vide de nouveau B et C pour recommencer l'aspiration sur A, puis sur B, les mêmes phénomènes se produisent; une troisième et une quatrième répétition réussissent encore, sauf toutefois l'illumination de C par la détente de B; à la quatrième fois, A et B ont encore lui lorsqu'on a laissé l'air rentrer jusqu'à la pression atmosphérique. A la quatrième fois, il n'y avait guère que 1 centigr. de sulfochlorure en A et encore moins en B, et c'était du sulfochlorure qui avait déjà lui quatre fois. Ces expériences peuvent se répéter à des degrés divers avec $Cl.CS.OCH^3$, $SC(OCH^3)^2$, $SPCl(OCH^3)^2$, $SP(OCH^3)^3$, $CH^3.CS.OCH^3$ et sans doute avec d'autres substances encore.

On pourrait penser que les luminescences observées dans les récipients incomplètement vidés (à la trompe à eau), où les gaz vont se comprimer, sont dues à ce que le vide n'étant pas parfait, il reste une certaine quantité d'air à laquelle s'ajoute celui des tubes de jonction, mais l'intensité des flammes observées parait peu favorable à cette seule cause. Le phénomène, en tous cas, montrerait que s'il faut peu de composé sulfuré, il suffit aussi de bien peu d'air pour le provoquer. Mais cette explication serait insuffisante pour certaines substances, car lorsqu'on fait l'expérience des deux ballons avec $S:C(OCH^3)N(CH^3)^2$, la flamme se produit dans le ballon A qui se détend et l'on ne voit rien en B. (J'ai répété cette expérience en 1922.) Avec $S:C(OCH^3)N(C^2H^5)^2$, on ne voit pas de lueur ni en A, ni en B, mais il s'en produit lorsqu'on fait ensuite rentrer l'air.

VI. — Permanence de l'arrêt de l'oxydation

Les expériences qui précèdent démontrent que la consommation d'oxygène emprunté à l'air pour produire l'oxyluminescence est certainement très faible. Par exemple, dans l'expérience qui a

duré 10 jours avec 0gr,3145 de $S:C(OCH^3)(SCH^3)$ dont le dixième environ a disparu, si l'on suppose une réaction telle que :

$$S=C(OCH^3)(SCH^3) + 2O^2 = SO^3 + CO(OCH^3)(SCH^3)$$

cela ne représente que 15 cc. environ d'oxygène absorbé sur un volume de gaz de 10 litres et c'est un maximum. Cela explique que si l'on fait des expériences manométriques on ne constate, pratiquement, pas d'absorption; pour mesurer l'absorption d'oxygène qui est cependant certaine, il faudrait entreprendre des expériences de haute précision, comportant des déterminations rigoureuses, non seulement des températures et des pressions, mais encore de l'état hygrométrique de l'air initial et de l'air modifié par la formation d'acides sulfureux et sulfurique, de la tension de vapeur de la matière organique avant et après oxydation partielle, etc.; la diminution de volume imputable à l'oxydation ne doit guère dépasser quelques millièmes.

En 1912, j'avais préparé un certain nombre de tubes d'air ou d'oxygène renfermant des poids connus de diverses substances sulfurées; ouverts après quelques mois, ils n'avaient pas accusé d'absorption sensible de gaz. Laissés de côté, ils furent examinés récemment; j'ai eu ainsi l'occasion de constater qu'après 10 ans, ils n'avaient guère changé; dans aucun cas il n'y eut d'ascension sensible du mercure lors de l'ouverture sur la cuve. Dans ceux qui contenaient de l'air, ce gaz avait conservé une teneur en oxygène fort voisine de la normale. Voici des chiffres :

	Oxygène 0/0.
$CS(OCH^3)(SCH^3)$	20.3
$CS(OCH^3)N(CH^3)^2$	19.3
$CH^3\text{-}CS\text{-}(OC^2H^5)$	21.0
$PSCl^3$	20.5

On arrive donc à ce résultat que l'autoxydation commencée spontanément s'arrête non moins spontanément, bien qu'il s'agisse d'une réaction qui n'est sûrement pas réversible.

Le chlorosulfure de carbone en présence d'oxygène fait toutefois exception; on y reviendra plus loin.

VII. — Substances empêchantes. — Antioxygènes.

La consommation si faible d'oxygène trouvée dans l'ensemble des recherches qui viennent d'être exposées peut cependant encore

être amoindrie, sinon annihilée, par certaines vapeurs étrangères. Par analogie avec les phénomènes connus pour le phosphore, l'essai de certaines substances empêchantes était tout indiqué. On conçoit que ce genre d'expériences puisse se varier à l'infini; aussi n'en sera-t-il rapporté ici qu'un nombre limité.

L'*éther* ordinaire est très efficace pour empêcher l'autoxydation des thiosulfocarbonates. Pour des expériences grossières, il suffit de répandre quelques vapeurs d'éther dans le voisinage d'un papier bien luminescent pour l'éteindre instantanément. En opérant dans des ballons, on peut arriver à resserrer les doses successives d'éther, de telle façon que l'une laisse luire le composé sulfuré, tandis qu'une autre à peine supérieure l'en empêche. Pour cela, on brise dans un ballon des ampoules contenant un mélange en proportions connues du corps sulfuré et d'éther. Voici, par exemple, les constatations faites dans un ballon d'un litre et demi.

$0^{gr},26$	à 1 : 120	soit $0^{gr},0022$	d'éther	Lueur
0,32	à 1 : 120	soit 0,0027	—	Lueur
0,196	à 1 : 100	soit 0,0019	—	Rien
0,24	à 1 : 100	soit 0,0024	—	Lueur faible
0,18	à 1 : 100	soit 0,0018	—	Lueur
0,37	à 1 : 100	soit 0,0037	—	Rien

On peut conclure que $0^{gr},0037$ d'éther dans $1^{l},5$, soit une pression de $0^{mm},6$, empêche la luminescence du thiosulfocarbonate de méthyle. L'éther serait ainsi un antioxygène efficace, mais tout de même moins que les phénols vis-à-vis des substances oxydables étudiées par MM. Moureu et Dufraisse.

L'influence de l'éther peut se démontrer plus simplement encore en laissant tomber dans un flacon de 10 litres, $0^{cc},1$ de ce liquide et en y introduisant après quelques minutes un papier imbibé de thiosulfocarbonate de méthyle; on ne voit pas de fumées.

L'autoxydation n'est pas supprimée définitivement; si on chasse l'éther et s'il reste encore de la substance sulfurée non volatilisée, celle-ci reprend ses propriétés normales. Ces circonstantes expliquent comment l'autoxydation de $S : PCl(OCH^3)^2$ a pu m'échapper, lors des premières observations. La non-autoxydation de ce corps m'avait surpris, car il était le seul terme non-autoxydable de la série $SPCl^3$, $SPCl^2(OCH^3)$, $SPCl(OCH^3)^2$, $SP(OCH^3)^3$. Les expériences précédentes m'ont alors fait penser

que des traces d'éther ayant servi à son extraction l'avaient accidentellement souillé; effectivement, si, après le premier essai négatif de luminescence, on fait le vide dans le ballon et si on laisse rentrer du nouvel air, on observe une très belle lueur; le vide a évidemment enlevé l'éther qui gênait. On a pu s'assurer ensuite que le composé $SPCl(OCH^3)^2$, après chauffage au bain-marie, donnait une luminescence du premier coup.

Ces notions bien acquises ont dès lors pu servir de thème à d'autres expériences.

L'oxyde de butyle et d'héthyle agit comme l'éther ordinaire, mais des mesures n'ont pas été effectuées.

L'aldéhyde acétique a un pouvoir empêchant très notable. Avec $0^{gr},1$ de corps sulfuré contenant 1/100 d'aldéhyde dans $1^l,5$, on n'observe pas de lueur sous une pression de $0^m,25$, mais en laissant l'air rentrer jusqu'à la pression atmosphérique, le ballon s'illumine. Avec le double de produit, soit $0^{gr},002$ d'aldéhyde, il n'y a pas de lumière, même dans la seconde phase. Ce résultat est d'autant plus intéressant que le paraldéhyde, à la dose de 1/6, ne gêne pas du tout.

L'essence de térébenthine, à la dose de $0^{gr},02$, pour $1^l,5$ ne gêne pas, mais des doses un peu plus fortes, qui n'ont pas été déterminées, empêchent la luminescence.

L'alcool éthylique, l'alcool méthylique, le sulfure de carbone, le benzène à des doses allant de 1/8 à 1/2 du poids du thiosulfocarbonate de méthyle ne nuisent pas sensiblement. On observe, seulement dans certains cas, que si on brise les ampoules dans l'air à une pression de $0^m,25$ environ, la lueur est moins forte que s'il n'y avait pas de substance étrangère, mais le rétablissement de la pression atmosphérique donne toujours lieu à une vive lueur.

L'éther empêche également l'oxyluminescence du thione-acétate de méthyle $CH^3.CS.OCH^3$ (exp. avec $0^{gr},015$ par litre d'air), celle du sulfo-phosphate triméthylique $S:P(OCH^3)^3$, etc. Il semble d'ailleurs que les sensibilités soient assez inégales.

Un certain nombre d'expériences ont été faites simplement en observant les fumées produites dans de grands flacons de 10 litres, munis d'une tige de verre recourbée en crochet, fixée au bouchon par un peu de cire. On plaçait dans les flacons une certaine quantité de la substance choisie et, après que ses vapeurs s'étaient répandues, on y introduisait vivement un papier imprégné de quelques gouttes de thiosulfocarbonate de méthyle accroché à la tige de verre. On a reconnu que l'aniline, l'acétate d'amyle, le gaz chlorhy-

drique, la créosote, le phénol, étaient à peu près indifférents. D'autres corps ont donné les résultats suivants :

	Pas de fumées avec	Fumées avec
Éther ordinaire.....	0cc1	»
Éther de pétrole.....	0,2	»
Pyridine.....	0,5	< 0cc5
Acétone.....	1,0	0,1
Sulfure de carbone	0,4	< 0,4
Alcool.....	»	5,0
Acide sulfureux	env. 0gr05	»
Acide sulfhydrique	1/50	1/300

L'activité vis-à-vis de l'oxygène n'est que suspendue par les substances empêchantes, car si, l'on introduit dans les flacons quelques gouttes d'ammoniaque, on provoque des fumées très abondantes; cela est tout naturel vis-à-vis des substances auxquelles elle se combine, mais avait besoin d'être expérimenté dans le cas des substances auxquelles elle ne se combine pas. A son tour l'effet activant de l'ammoniaque peut être enrayé par une dose convenable d'éther. L'excitation et la paralysie entrent ainsi en conflit et l'une domine l'autre, suivant les proportions des substances ajoutées.

VIII. — Substances favorisantes.

M. Billeter a démontré que la potasse pour les éthers sulfocarbamiques, l'ammoniaque pour d'autres composés sulfurés, comme $CS(OR)(SR')$, $CS(OR)^2$, $Cl.CS.OCH^3$, $CSCl^2$, permettaient de pousser pratiquement l'autoxydation jusqu'à disparition du composé sulfuré et transformation en le composé oxygéné correspondant dont : O remplacerait : S. Il est évident que l'on doit mettre une quantité d'alcali supérieure à celle qui disparaitra par combinaison avec les matières de nature acide formées dans l'oxydation, de sorte que le catalyseur joue vraisemblablement aussi un rôle chimique, postérieur toutefois à son rôle accélérateur. M. Billeter, ajoutait au moins 2 mol. de base pour une de corps sulfuré.

L'*acide acétique* a présenté cette surprenante propriété d'activer aussi l'autoxydation des composés sulfurés ou de la rétablir quand elle a été suspendue, soit d'elle-même, soit par de faibles quantités d'éther, de sulfure de carbone, d'hydrogène sulfuré. (Ces dernières expériences n'ont été faites qu'avec $CS(OCH^3)(SCH^3)$). Une goutte d'acide pur que l'on fait couler le long de la paroi d'un

vase dans lequel les fumées ont disparu, fait réapparaître aussitôt une véritable bande de fumées le long de cette paroi et bientôt on remplit tout le flacon. Une goutte d'une solution à 1/100 d'acide acétique est encore efficace; ce qui constitue un véritable caractère catalytique. D'autres éthers thiosulfocarboniques, ainsi que les éthers sulfocarboniques $CS(OCH^3)^2$, $CS(OCH^3)(OC^2H^5)$, $CS(OC^2H^5)^2$, le chlorure $CSCl(OCH^3)$, le chlorosulfure $CSCl^2$ sont également influencés par l'acide acétique, même à 1/100.

J'ai vérifié que la limite d'oxydation était effectivement reculée. Ainsi, en 3 jours, dans un flacon de 10 litres, $0^{gr},59$ et $1^{gr},30$ de thiosulfocarbonate de méthyle dissous dans 3 fois leur volume d'acide acétique ont fourni $0^{gr},4632$ et $0^{gr},5707$ de sulfate de baryum (après oxydation de SO^2 par l'iode), soit 11 et 6 0/0 de soufre oxydé. Dans les mêmes conditions, sans acide acétique, on n'aurait eu que quelques centièmes.

L'effet de l'acide acétique peut être aisément constaté en répétant avec des mélanges de cet acide et de thiosulfocarbonate de méthyle, les expériences avec de l'air en tubes scellés. Ces tubes offrent la singularité d'être très sensibles à l'élévation de température; si, après que les fumées se sont déposées, on les prend à la main pour les échauffer, on fait réapparaître les fumées, ce qui prouve que ce faible échauffement fait progresser l'oxydation; on peut répéter ces essais plusieurs jours de suite avec le même succès.

A l'ouverture des tubes sur la cuve à mercure, on constate une absorption nette; mais là non plus, l'oxydation n'est totale. Voici des analyses faites sur trois tubes après 7 jours, et 1 mois à la température ordinaire, et 1/2 heure à 100° :

	Après 7 jours.	1 mois.	1/2 h. à 100°.
CO^2 (et CH^3SH ?)	0	4.7	8.8
Oxygène	11.5	8.0	4.1
Azote	88.5	87.3	87.1

A côté de l'oxydation, il y a une décomposition parasite qui fait apparaître des gaz absorbables par la potasse. Dans le tube chauffé à 100°, il n'y avait plus d'éther sulfuré primitif, car son contenu ne fumait plus à l'air; il est à peu près certain qu'avec un chauffage moins brusque on aurait pu faire disparaître tout l'oxygène. Dans les deux autres, la permanence d'une partie de l'oxygène n'est pas attribuable à ce que la matière oxydable faisait défaut, car le contenu des tubes a fumé abondamment lorsqu'on a répandu l'à l'air.

L'acide acétique ne paraît guère modifier l'oxydabilité du thioneacétate et du diméthylsulfocarbamate de méthyle. Pour le premier, on pourrait se retrancher derrière cette supposition que l'oxydation donne quelque peu d'acide acétique et que cette quantité est telle qu'une nouvelle proportion est inefficace, mais l'explication ne s'appliquerait plus au sulfocarbamate.

Vis-à-vis du thiosulfocarbonate de méthyle, j'ai vérifié que l'acide formique, l'acide propionique et l'acide butyrique pouvaient jouer un rôle analogue à celui de l'acide acétique. Il s'agit donc d'une action catalytique assez générale.

Les oxyluminescences sont nettement avivées en présence d'acide acétique.

IX. — Cas du chlorosulfure de carbone dans l'oxygène.

Le chlorosulfure de carbone donne des réactions nettement plus avancées que les autres corps sulfurés lorsqu'on emploie l'oxygène; il se comporte différemment aussi en présence d'éther et d'air.

Quand on rompt une ampoule de chlorosulfure de carbone dans un tube ou un vase rempli d'oxygène, il y a un échauffement très net, sensible à la main, mesurable au thermomètre (la température peut atteindre 70°). Il m'est arrivé une fois de constater la disparition complète de l'oxygène; la plupart du temps, il y a une absorption de ce gaz plus ou moins avancée, irrégulière; cela se comprend si l'on se rappelle que dans l'air le chlorosulfure ne consomme que très partiellement l'oxygène; une petite quantité permet, en effet, une série d'illuminations successives. Si le régime explosif n'a pas été tout de suite tel que tout l'oxygène ait été intéressé, il est évident que celui qui reste au-dessous de 20 0/0 (composition de l'air) a des chances de ne plus être consommé; il en reste aussi parfois plus de 20 0/0; il serait intéressant, d'après cela, de déterminer la composition limite du mélange qui se comporterait comme l'air en deçà et comme l'oxygène au delà.

L'un des produits de transformation, comme je l'ai déjà indiqué, est l'oxychlorure de carbone (1). On le démontre par la réaction bien connue du bicarbonate de potassium qui augmente le volume des gaz des 2/3 de l'absorption que produit ensuite la potasse; ce

(1) M. Delépine, *Bull. Soc. chim.* [4], 1910, t. 7, p. 722.

qui se traduit encore en disant que le volume de l'oxychlorure triple par le bicarbonate :

$$COCl^2 + 2CO^3KH = 3CO^2 + 2ClK + H^2O$$

Si l'oxygène est en excès, tout le chlorosulfure se transforme en oxychlorure de carbone. Voici deux analyses, l'une (I), faite après quelques jours, l'autre (II), après 10 ans, avec de l'oxygène contenant un peu d'azote :

	I.		II.	
$CSCl^2$	0,0675		0,133	
Vol. de l'oxygène	33cc4		44cc0	
Prise de gaz (vers 20°)	3,4	soit :	4,4	soit :
Après CO^2KH	6,35	$COCl^2$. 1,48	9,8	$COCl^2$. 2,85
Après KOH	1,95	O..... 1,65	1,4	O..... 0,9
Après pyrogallol	0,3	N.... 0,3	0,5	N..... 0,5

En se reportant à la totalité du gaz, on trouve que :

gr 0,0675	ont donné	cc 14,5	de $COCl^2$ et consommé	cc 14,4 d'O
0,1330	—	28,5	—	30,0

Si l'on suppose que la réaction initiale consiste en la fixation de O^2 et que le SO se décompose ultérieurement sans fixer d'oxygène (ou en n'en fixant que très peu), on calcule que les doses de $CSCl^2$ employées auraient dû fournir (vers 20°) respectivement 14cc,1 et 27cc,8 de $COCl^2$ avec consommation d'autant d'oxygène. Ces résultats concordent avec le fait qu'à l'ouverture des tubes il n'y a qu'une très faible dépression. Quant à SO, il forme passablement de soufre quand on laisse la réaction se produire à l'air.

X. — Cas du chlorosulfure de carbone en présence d'éther.

On a vu plus haut que l'éther empêchait, en général, les oxyluminescences des composés sulfurés. Avec le chlorosulfure de carbone, il en est fréquemment ainsi, mais si l'on opère de façon à amener, progressivement, assez vite cependant, de l'air ou de l'oxygène dans une atmosphère d'éther et de chlorosulfure, non seulement il n'y a pas suppression de la flamme, mais encore très souvent explosion par suite de l'allumage de l'éther par le chlorosulfure et, cette fois, il y flamme et détonation bruyante. Avec très peu d'éther, la lueur observée dans les ballons n'est pas supprimée, et l'on peut même exécuter les expériences de détente avec luminescence dont il a été question plus haut.

Avec des mélanges à volumes égaux d'éther et de chlorure volatilisés dans des ballons vides de trois litres, on a observé les résultats suivants lors de la rentrée d'air :

Avec 0,204 gr de mélange	.....	Expl., flamme très brillante, dépôt de noir de fumée.
— 0,375	.....	Id.
— 0,980	.....	Fumées blanches.
— 1	.....	Très faible fumée.

On ne réussit pas à coup sûr ces explosions; comme on laissait rentrer l'air par un robinet, qui a pu être plus ou moins franchement ouvert, il est possible que le mélange ne se soit pas toujours fait de la même façon. En tout cas, en laissant rentrer de l'oxygène au lieu d'air, ou en élevant la température on augmente considérablement les chances d'explosion. Voici des exemples :

Mélange.	Poids.	Vol. du récipient.	Temp.	Résultat.
	gr			
$CSCl^2$ pur.....	0,79	3 lit.	20°	Fumées
$CSCl^2$, éther, vol. ég.....	0,51	2,0 air	40	Explosion
—	0,59	2,0 air	30	Explosion
—	0,85	2,8 air	25	Fumées
—	0,90	2,8 air	20	Fumées
—	0,85	3,0 oxyg.	20	Explosion
—	1,35	3,0 oxyg.	20	Rien
$CSCl^2$, 1 v.; éther, 1/2 v.	0,73	3,0 oxyg.	40	Explosion
—	0,72	3,0 oxyg.	30	Explosion
—	1,03; 1,35	3,0 oxyg.	20	Fumées
$CSCl^2$, 1 v.; éther, 3/4 v.	0,34	2,0 oxyg.	20	Rien

Il y a évidemment des proportions plus favorables les unes que les autres à l'inflammation de l'éther par la flamme de l'oxychlorure de carbone. Les résultats ci-dessus permettraient seulement de dire que de très fortes doses d'éther empêchent la flamme de l'oxychlorure de prendre de naissance.

XI. — Cause de la limitation. Comparaison de l'oxyluminescence des composés sulfurés avec celle du phosphore. Considérations générales.

L'autoxydation des composés organiques sulfurés diffère suffisamment de celle du phosphore pour constituer une classe bien spéciale de phénomènes. En effet, quand du phosphore se trouve

en présence d'oxygène, le premier ou le second des deux corps disparaît intégralement, suivant que c'est le second qui est en excès ou le premier, à condition toutefois que la pression initiale de l'oxygène, à la température ordinaire, soit inférieure à 520 mm.; tandis que les corps sulfurés et l'oxygène subsistent côte à côte sans que la réaction progresse, abstraction faite des singularités présentées par le chlorosulfure de carbone dans l'oxygène.

Quelle est la cause de cette limitation spontanée? On pourrait supposer que les produits formés, le gaz sulfureux ou bien le corps oxygéné correspondant au corps sulfuré, en sont des facteurs. En fait, le gaz sulfureux empêche quelques combinaisons sulfurées de fumer; par exemple, une dose de $0^{gr},005$ de SO^2 par litre d'air empêche $CS(OCH^3)(SCH^3)$ de fumer pendant un temps appréciable, 10-15 minutes, mais petit à petit on voit un nuage très délié apparaître, vraisemblablement parce que le gaz sulfureux se détruit en s'oxydant et gêne de moins en moins; mais cette dose laisse plus rapidement se former les fumées dans les vapeurs de $Cl.CS.OCH^3$, gêne moins encore celles de $CH^3CS.OCH^3$ et ne gêne pas du tout celles de $CSCl^2$.

Des essais faits en mêlant $CO(OCH^3)(SCH^3)$ à $CS(OCH^3)(SCH^3)$, à la dose d'une goutte du premier pour 3 litres d'air empêchent le début de l'oxydation, mais l'arrêt n'est pas définitif, car de légères fumées apparaissent bientôt; dans l'obscurité, on peut voir la luminescence. L'acétate de méthyle $CH^3.CO.OCH^3$ ne gêne pas du tout, même à dose assez forte, l'autoxydation du thione-acétate de méthyle $CH^3.CS.OCH^3$.

Il ne reste alors qu'une possibilité: c'est que le corps sulfuré est son propre antioxygène, dès que sa concentration dans l'air est suffisante, concentration d'ailleurs inférieure à la tension maxima de la vapeur. Avant que cette concentration limite soit atteinte, la substance est autoxydable; au delà, l'arrêt est complet. La démonstration de cette hypothèse exigerait théoriquement que l'on pût introduire instantanément et uniformément de l'air dans un espace contenant la vapeur à diverses tensions; il y aurait une tension limite au-dessus de laquelle l'autoxydation n'aurait plus lieu. C'est évidemment là une expérience peu réalisable, car si l'on dirige de l'air dans l'espace en question contenant la vapeur, il y aura toujours une tranche dont la richesse correspondra à une autoxydation possible. En fait, quand l'air rentre dans un ballon rempli de vapeur, on voit nettement que la flamme est délimitée au début. Les expériences de reprise de l'oxydation par dilution d'un mélange de vapeur et d'air ayant déjà réagi s'expliquent

évidemment par ce fait que l'on ramène vraisemblablement la tension de vapeur organique au-dessous de la limite.

L'hypothèse proposée n'a rien d'absurde; on ne voit pas pourquoi la vapeur sulfurée ne pourrait pas jouer le rôle de la vapeur d'éther ou d'aldéhyde ; il faut une quantité petite de ces corps, mais non excessivement petite, pour arrêter les autoxydations, car celles-ci sont manifestes au-dessous d'une certaine limite d'antioxygène.

On peut apporter un appui sérieux aux idées précédentes, par quelques expériences nouvelles. Une ampoule de $CH^3CS.OCH^3$ brisée dans un mélange de vapeur de $CS(OCH^3)(SCH^3)$ et d'air qui a lui, donne fumées et lumière, mais il ne se produit rien quand on brise une ampoule du second corps dans une atmosphère éclaircie provenant de l'autoxydation du premier; $CH^3CS.OC^2H^5$ dans la vapeur de $CS(OCH^3)(SCH^3)$ autoxydée, puis devenue transparente, donne une lueur perceptible et d'assez fortes fumées, tandis qu'en renversant l'ordre des oxydations on n'a ni lueur, ni fumée lors de la rupture de l'ampoule de $CS(OCH^3)(SCH^3)$; $Cl.CS.OCH^3$ dans la vapeur de $CS(OCH^3)(SCH^3)$ ne donne rien, non plus que $CS(OCH^3)(SCH^3)$ dans la vapeur de $CS(OC^3H^7)(SCH^3)$, ni ce dernier dans la vapeur du précédent.

Ces expériences s'interprètent de la façon la plus aisée, si l'on admet qu'il faut un certain taux de vapeur d'un corps déterminé pour empêcher l'oxydation. La vapeur de $CH^3.CS.OCH^3$, par exemple, trouverait encore à s'autoxyder dans une atmosphère où s'est déjà autoxydé $CS(OCH^3)(SCH^3)$, parce que son autoxydation supporte une tension de vapeur supérieure à celle de ce corps, mais sa propre tension de vapeur empêche parfaitement sa propre autoxydation, ainsi que celle de $CS(OCH^3(SCH^3)$, etc.

L'aspect des remous de lumière ou de fumées qui accompagnent les autoxydations et surtout certains phénomènes décrits dans le premier chapitre à propos du chlorosulfure laissent nettement l'impression que c'est seulement lorsqu'un certain mélange de vapeur et d'air a pu se réaliser qu'il brûle spontanément. On aurait donc affaire à de véritables mélanges explosifs dont la caractéristique serait une pauvreté extrême en corps combustible. Ce qui distinguerait encore ces mélanges explosifs des mélanges ordinaires, c'est qu'ils s'allument d'eux-mêmes, sans excitation extérieure; il est vraisemblable que leur richesse en substance sulfurée peut varier avec la pression de l'air, si l'on s'en rapporte aux expériences de détente signalées plus haut.

Sous le rapport d'une explosion spontanée d'un mélange de

vapeur et d'air en proportions déterminées, on arrive donc à des conclusions semblables à celles de W. P. Jorisseu qui pense que le phosphore et l'air forment des mélanges auto-explosifs, d'où découlent les phosphorescences rythmées observées par divers savants (1).

La petitesse de la dose de combustible n'est pas une nouveauté essentielle; car, précisément, la phosphorescence du phosphore n'exige que des quantités excessivement faibles de ce métalloïde; d'après Centnerswer, 100 litres de vapeur à 20°, ne contiendraient que 18 mgr. de phosphore (2). De l'air entrant dans un espace vide saturé de vapeur de phosphore y produit une phosphorescence qui se déplace avec l'arrivée de l'air (3).

Ces résultats sont assez semblables à ceux qu'on observerait avec des composés sulfurés, mais ils en diffèrent cependant; ainsi, après que la vapeur de phosphore a brûlé une fois, ni l'introduction de nouvel air, ni la détente d'un ballon dans un autre, sec ou humide, ne produisent de phosphorescence (3); on a vu qu'il en était tout autrement avec les composés sulfurés.

Tandis que les composés sulfurés limitent leur autoxydation par leur propre vapeur, c'est l'oxygène, au contraire, qui engendre une pression limite dans le cas du phosphore. On ne saurait mieux caractériser cette singularité qu'en disant que l'oxygène, vis-à-vis du phosphore, devient à un moment donné son propre antioxygène. On peut exécuter avec le phosphore une expérience qui rappelle celles de détente des atmosphères sulfurées; si, par exemple, on place un morceau de phosphore dans l'oxygène à la pression atmosphérique, il ne se produira rien, mais en faisant descendre la pression au-dessous de 520 mm., il y aura phosphorescence; la vapeur de phosphore brûlera; toutefois, la ressemblance s'arrête là : une nouvelle détente ne produira pas de nouvelle luminescence comme avec les composés sulfurés.

Les phénomènes nombreux, encore mal définis au point de vue quantitatifs qui viennent d'être décrits, pourront sans doute bénéficier des hypothèses précédentes, mais en attendant que des expériences plus précises soient exécutées, il me semble que les conséquences suivantes sont susceptibles d'être dégagées.

Les matières organiques, quelles qu'elles soient (sauf CO^2),

(1) M. Centnerszwer, *Zeit. für phys. Chem.*, 1898, t. **26**, p. 27; W. P. Jorissen, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1920, t. **39**, p. 715; 1921, t. **40**. p. 539.

(2) M. Centnerszwer. *Zeit. f. phys. Chem.*, 1913, t. **85**, p. 99.

(3) Harry B. Weiser et Allen Garrison, *Journ. of phys. Chem.*, 1921, t. **25**, p. 61.

constituent avec l'air des systèmes qui, thermodynamiquement, devraient évoluer vers la combustion. On sait que cette combustion n'a ordinairement pas lieu; il y a cependant quelques rares combinaisons qui forment avec l'oxygène des systèmes spontanément combustibles en totalité (acétylène chloré, bromé, etc.); d'autres, absorbent l'oxygène pour subir une oxydation partielle en combinaisons plus stables (aldéhyde benzoïque changé en acide); d'autres, enfin, sont ou paraissent stables pendant des périodes considérables.

Les corps sulfurés constituent une classe intermédiaire bien définie : ils commencent à s'oxyder et s'arrêtent d'eux-mêmes. Grâce à la production de lumière et de fumées dues à l'acide sulfurique, cette première phase a pu être perçue et étudiée. Il est certainement permis de penser que de très nombreuses substances s'autoxydent aussi, mais que le phénomène initial est de beaucoup encore plus faible et, partant, non perceptible par les mêmes moyens. Si une substance constitue son propre antioxygène d'une efficacité qui peut être excessivement grande, cela revient pratiquement à une conservation de très longue durée.

Du reste, les corps sulfurés tendent vers cette dernière catégorie quand leur poids moléculaire augmente et chez les termes les plus élevés des diverses séries l'autoxydation devient très faible ou nulle. Cette considération m'avait, dès le début, fait penser que la fonction autoxydable S:C ou S:P, se trouvant de plus en plus noyée dans une masse organique de plus en plus grande finissait par perdre son caractère propre. On s'explique enfin que les corps sulfurés, même les plus autoxydables, pris en masse à l'état liquide, se conservent bien, puisque cet état représente une concentration de beaucoup supérieure à celle de la vapeur saturée. Sous ce rapport, ils se différencient nettement des substances organiques oxydables à l'état massif, comme l'aldéhyde benzoïque.

Les particularités les plus curieuses des autoxydations des corps sulfurés sont évidemment leur ralentissement ou leur accélération par des substances étrangères. Il est assez difficile d'expliquer comment des substances aussi différentes que l'ammoniaque et l'acide acétique peuvent jouer, à première vue, un rôle d'accélérateur dans certains cas.

Cela se traduit évidemment, comme causalité, dans le fait que l'oxygène pris en bloc contient quelques rares molécules actives sous forme de —O-O— qui se fixent sur la matière organique quand elle possède des liaisons incomplètes; il se produit un

complexe $RR'CSO^2$ susceptible, soit de revenir réversiblement à l'état initial $RR'CS + —O-O—$, soit de passer irréversiblement à l'état $RR'CO + SO$. Les antioxygènes maintiendraient les réactions dans le premier stade, les accélérateurs les dirigeraient vers le second; on peut, aussi bien, imaginer que les antioxygènes empêchent la formation des molécules —O-O—, tandis que les accélérateurs la favorisent. Cette dernière opinion parait toutefois moins soutenable, car l'influence d'un antioxygène ou d'un accélérateur donné devrait être générale et, au degré près, influencer toutes les réactions, indépendamment du corps oxydable; or, ce n'est pas le cas. Quoi qu'il en soit, la formation d'un complexe intermédiaire au moyen de molécules actives rentre dans le cadre des idées développées par M. Job (1) dans ses divers écrits sur la mobilité chimique.

Les faits précédents suggèrent enfin quelques autres considérations. Si l'on imaginait un système qui tirerait son énergie de l'oxydation partielle de composés sulfurés, on n'en pourrait utiliser la puissance que peu à peu par l'emploi de doses d'oxygène supérieures de beaucoup à la théorie ; mais on aurait, en outre, la latitude de suspendre cette utilisation (par l'éther) ou, au contraire, de l'activer (par NH^3 ou $CH^3.CO.OH$); on en tirerait aussi de la lumière. Si on considère les organismes vivants, eux aussi se garent de la combustion vive par quelque mécanisme autoprotecteur ; ils n'utilisent que peu à peu leurs matériaux combustibles et, à l'occasion, des catalyseurs appropriés entravent ou excitent les phénomènes dont ils sont le siège ; certains produisent de la lumière. La multitude des constituants d'un organisme vivant peut, naturellement, revêtir une multiplicité d'aspects dont les composés sulfurés n'offrent qu'un cas très particulier, mais ceux-ci, parmi les corps connus, sont les seuls à présenter une autoxydation avec chaleur et luminescence, que l'on puisse arrêter ou exciter à volonté par des catalyseurs.

(Faculté de Pharmacie de Paris.)

N° 62. — La transformation du formiate de soude en oxalate.

par M. C. MATIGNON et Mlle G. MARCHAL.

(31.5.1922).

La préparation de l'acide oxalique a passé par différentes phases au cours du siècle dernier. Tout d'abord on l'a obtenu par l'action

(1) A. Job, *La méthode en Chimie*, p. 49; *Revue de métaphys. et de morale*: La mobilité chimique.

de l'acide nitrique sur le sucre en mettant en œuvre les produits résiduaires de l'industrie sucrière, mélasses et cassonades.

Plus tard, en 1856, on a appliqué pour la première fois, à Manchester, une réaction signalée par Vauquelin et étudiée par Gay-Lussac, l'oxydation des hydrates de carbone et particulièrement de la cellulose par les alcalis fondants. L'expérience a montré qu'on ne pouvait obtenir de bons résultats avec la soude seule et qu'il était indispensable qu'une certaine fraction de l'alcali fût de la potasse. 100 parties de sciure de bois sèche peuvent donner de 50 à 60 parties d'acide oxalique. Ce procédé se substitua complètement au précédent.

L'introduction dans l'industrie de la réaction synthétique de formation de l'acide formique par la fixation de l'oxyde de carbone sur la soude ou la chaux sodée, réaction découverte par Berthelot, a permis d'introduire une nouvelle méthode de préparation qui tendra sans doute à se substituer de plus en plus à l'oxydation de la sciure de bois par les alcalis.

Au cours de la guerre, le prix de l'acide oxalique atteignait en 1916, 16 fr. le kilogramme au lieu de 0 fr. 70, prix de 1914.

Comme la Société Normande des Produits Chimiques avait installé, dans son usine de Petit-Quevilly, la préparation synthétique du formiate de soude, nous pensâmes qu'il serait intéressant de reprendre une réaction, signalée d'abord par MM. Péligot et Dumas et étudiée plus tard par Merz et Weith, pour relier la préparation de l'acide oxalique à celle de l'acide formique synthétique. Nous entreprîmes quelques recherches pour fixer les meilleures conditions de la transformation, les expériences de Merz et Weith étant insuffisantes pour nous renseigner sur ces conditions.

Historique. — C'est en 1839 que Péligot (1) reconnut pour la première fois que le formiate de potasse chauffé avec un excès d'alcali se transforme en oxalate; Dumas et Stas (2) constatèrent aussitôt que cette réaction était accompagnée d'un dégagement d'hydrogène et montrèrent que l'oxalate lui-même pouvait se décomposer en carbonate, toujours avec production d'hydrogène. Ils rapprochèrent ainsi les trois transformations successives s'opérant toutes en présence d'un excès de base :

$$H\text{-}CH^2OH + KOH = HCO^2K + 2H^2$$

$$H\text{-}CO^2K = H^2 + C^2O^4K^2$$

$$C^2O^4K^2 + 2KOH = 2CO^3K^2 + H^2$$

(1) *Ann. chim. phys.* (1), 1840, t. 73, p. 230.
(2) *Ann. chim. phys.* (1), t. 73, p. 223.

Erlenmeyer et Gütschow (1) reprirent la même réaction en 1868 et obtinrent de l'oxalate sans addition d'alcali.

Plus tard, Merz et Weith signalèrent une expérience de cours susceptible de mettre facilement en évidence cette transformation (2). En chauffant 2 gr. de formiate de soude dans un tube à essai, le formiate commence par fondre, puis éprouve une décomposition avec dégagement d'hydrogène qui transforme le liquide en une mousse volumineuse. On peut enflammer cet hydrogène. Le produit obtenu contient 42 0/0 d'oxalate de soude et le reste en carbonate de soude. Le formiate se décompose, en effet, simultanément suivant les deux modes de décomposition suivants :

$$2\,HCO^2Na = H^2 + CO + CO^3Na$$

$$2\,HCO^2Na = C^2O^4Na^2 + H^2$$

Deux ans plus tard (3), les mêmes expérimentateurs entreprennent une étude systématique de cette décomposition. Ils chauffent le formiate de soude, tantôt lentement, tantôt rapidement, soit sous pression réduite, soit dans un gaz inerte, soit dans l'air, aux températures fixes de 310°, 360° et 440°.

De leurs recherches se dégagent les conclusions suivantes concernant le meilleur rendement en oxalate :

1° On obtient les meilleurs résultats en chauffant rapidement le formiate de soude à 440°;

2° On doit éviter la présence de l'air et opérer autant que possible sous pression réduite ;

3° Le meilleur rendement obtenu a été de 70 0/0.

Examen théorique des réactions. — D'après Merz et Weith, le formiate de soude se décompose en réalisant simultanément les deux réactions :

$$2\,HCO^2Na \rightleftarrows H^2 + CO + CO^3Na^2 - 21^{Cal},1 = 10^{Cal},55 \times 2$$

$$2\,HCO^2Na \rightleftarrows H^2 + C^2O^4Na^2 - 3^{Cal}$$

Comme il résulte de l'application des lois approchées sur les équilibres des systèmes constitués par des corps solides avec un ou plusieurs gaz, situés dans le même membre de l'équation (4), les deux réactions précédentes sont théoriquement réversibles ; mais en raison de la petitesse des quantités de chaleur mises en

(1) *Chem. Centralbl.*, 1868, p. 420.
(2) *D. ch. G.*, (1), 1880 t. 13, p. 72.
(3) *D. ch. G.* (1), 1882, t. 15, p. 1507.
(4) Matignon, *Ann. chim. phys.* (8), 1908, t. 14, p. 5.

jeu, aux températures où ces réactions sortent de la zone de frottements, c'est-à-dire vers 400°, les pressions d'équilibre sont déjà extrêmement grandes, de telle sorte que sous la pression atmosphérique tout se passe comme si l'équilibre n'existait pas.

Etude expérimentale. — Dans nos essais de décomposition, nous avons opéré sur le formiate de soude pur et avec le formiate industriel préparé par la Société Normande des Produits Chimiques, qui présentait en juin 1916 la composition suivante :

Formiate de soude	90.20
Chlorure de sodium	1.02
Hydrate de soude	1.38
Carbonate de soude	5.90
Oxyde ferreux	0.48
Insoluble (SiO^2, Al^2O^3, Fe^2O^3)	0.23

avec des traces de sulfite, sulfate et oxalate de chaux.

Le formiate de soude pur, préalablement desséché à l'étuve à 115°, était décomposé dans un tube de verre d'environ 1 m. de longueur et d'un diamètre de $1^{cm},5$ (tube étroit) ou de $2^{cm},5$ (tube large), avec une épaisseur de $1^{mm},5$. Ce tube était maintenu verticalement dans un autre tube concentrique en fer émaillé intérieurement, chauffé à température constante par l'ébullition d'une certaine quantité de soufre placée à la partie inférieure, un manchon de fonte entourait ce long tube en formant une cheminée d'appel pour les gaz de la combustion (bec Méker) et le protégeait contre le rayonnement.

Quand la température atteignait un régime permanent dans le bain de vapeur, on introduisait progressivement dans ce bain le tube contenant le formiate ; puis, l'expérience terminée, on retirait le tube avec les mêmes précautions.

Dans la plupart des essais, on a opéré avec $2^{gr},5$ de formiate. La substance se boursouffle et augmente beaucoup de volume pendant l'opération. On dose l'acide oxalique par l'intermédiaire de l'oxalate de chaux, en opérant sur une portion aliquote de la liqueur obtenue en reprenant par l'eau le contenu du tube.

Dans nos premières expériences, nous opérions dans le vide avec une durée de chauffe d'environ 1 heure, pour nous conformer aux conditions reconnues par Merz et Weith comme étant les meilleures, mais l'expérience nous montra bientôt que le dégagement gazeux se produisait rapidement une ou deux minutes après l'introduction du tube dans le bain et qu'il était terminé en deux minutes au maximum, la transformation était alors complète. La

décomposition est tellement brusque que le bouchon de fermeture du tube de décomposition fut quelquefois projeté au dehors.

D'autres essais effectués dans l'air nous fournirent des rendements du même ordre que ceux obtenus dans le vide, de telle sorte que les dernières expériences se firent toutes dans l'air sous la pression atmosphérique.

Le formiate de soude nous a fourni un rendement en oxalate oscillant entre 47 et 57 0/0 : la réaction de formation du carbonate se superposait donc à la précédente dans une proportion variant de 53 à 43 0/0. Il est à remarquer d'ailleurs qu'une décomposition plus avancée se superpose quelquefois aux deux précédentes, car le produit final de la réaction est souvent brun et présente une odeur empyreumatique.

En vue d'augmenter le rendement précédent, nous avons recherché des catalyseurs capables d'activer la réaction qui nous intéressait sans agir sur l'autre réaction de manière à obtenir un meilleur rendement en oxalate. Les catalyseurs essayés furent la potasse et la soude caustique ainsi que le carbonate de sodium.

Comme le formiate de soude (point de fusion 200°) ainsi que les alcalis caustiques fondent avant la température de décomposition, nous avons introduit le catalyseur, soit sous la forme d'un morceau placé au milieu de la masse du formiate, soit par une pulvérisation simultanée avec le produit; nous n'avons pas constaté de différence sensible dans les résultats en permutant ces modes opératoires.

Les deux tableaux I et II indiquent les conditions de la plupart de nos expériences avec les rendements obtenus en oxalate. Le rendement représente le rapport multiplié par 100 entre la quantité d'oxalate formée dans l'expérience et celle que l'on aurait obtenue si la transformation avait été théorique.

De l'examen de ces tableaux, on déduit les conséquences suivantes :

1° La décomposition du formiate est très rapide, car la réaction est terminée après cinq minutes de séjour dans le bain. Il en résulte que si l'on opère industriellement sur des masses considérables de matière, la durée de l'expérience sera mesurée pratiquement par le temps nécessaire pour amener le formiate de soude à la température de 440°. En grand, il conviendra d'abord de fondre le formiate (200°) puis d'élever rapidement la température jusqu'aux environs de 440° ;

2° La décomposition effectuée dans le vide ne donne pas de bénéfices appréciables par rapport à la décomposition effectuée dans l'air quand on opère en présence de catalyseurs. Par exemple

avec 4 0/0 de soude, on obtient dans le vide un rendement moyen de 88,7 0/0 sur trois essais, et de 85 0/0 dans l'air avec le même nombre d'essais.

Le formiate pur, employé sans catalyseur, semble donner plus d'oxalate quand on opère dans le vide conformément aux conclusions déjà formulées par Merz et Weith;

3° Le formiate chauffé sans catalyseur donne un rendement en oxalate variant de 48 à 57,6 0/0;

TABLEAU I. — $t = 440°$ C — Formiate pur.

N° Exp.	Appareil	Atmosphère	Durée de la chauffe	Poids HCO^2Na	Catalyseur	Poids de $C^2O^4Na^2$	Rendement 0/0.
			min	gr		gr	
1	Tube étroit	Vide	50	2.5	—	1.421	57.6
2	—	—	—	—	8 0/0 KOH du comm.	2.041	82.8
3	—	—	—	—	8 0/0 KaOH	1.850	75.1
4	—	—	—	—	4 0/0 —	2.132	86.5
5	—	—	15	—	8 0 0 —	2 063	84.0
6	—	Air	—	—	4 0/0 —	1.981	80.4
7	—	Vide	8	—	4 0/0 —	2.139	86.8
8	—	—	7	—	3,6 0/0 CO^3Na^2 pulv. avec HCO^2Na.	1.32	53.6
9	Tube large	—	8	—	4 0/0 NaOH	2.287	92.8
10	—	Air	10	—	»	1.18	47.9
11	—	—	—	—	4 0/0 NaOH	2.19	89.1
12	—	—	—	—	4 0/0 NaOH pulv.	2.08	84.7
13	—	—	—	—	2 0/0 NaOH	2.134	86.6
14	—	—	5	—	2 0/0 —	2.243	91.0

TABLEAU II. — $t = 440°$ C — Formiate du commerce à 90 0/0.

N° Exp.	Appareil	Atmosphère	Durée de la chauffe	Poids HCO^2Na	Catalyseur	Poids de $C^2O^4Na^2$	Rendement 0/0.
			min	gr		gr	
15	Tube large	Air	5	2.5	»	1.566	70.6
16	—	—	—	—	2 0/0 NaOH	1.866	81.1
17	—	—	—	—	»	1.7132	77.2
18	—	—	—	—	2 0/0 NaOH	1.8125	81.7
19	—	—	—	—	»	1.2477	56.3

4° Le carbonate de soude ne joue pas le rôle de catalyseur, la transformation se comporte sensiblement de la même façon avec ou sans ce sel. On pouvait prévoir ce résultat, puisque du carbonate de soude s'introduit toujours dans le système par le fait du deuxième mode de décomposition;

5° Par contre, la potasse et la soude caustique facilitent par leur présence la transformation en oxalate ; la potasse plus coûteuse, ne semble pas avoir une action plus active que celle de la soude, de sorte que la soude nous parait le catalyseur le plus pratique ;

6° La proportion de soude à recommander parait être de 2 0/0 ; nous avons obtenu des rendements comparables avec des additions de 2 et 4 0/0; une addition de 8 0/0 tend à diminuer un peu le rendement ;

7° Le formiate du commerce qui contient normalement 1,3 0/0 de soude caustique, fournit par sa décomposition spontanée un rendement supérieur à celui du formiate pur, environ 70 0/0;

8° Une addition supplémentaire de 2 0/0 de soude fait remonter ce rendement à 83 0/0.

On isole facilement l'oxalate du produit brut de la réaction : il suffit de le laisser digérer avec une petite quantité d'eau froide pour le débarrasser du carbonate et du formiate qui pourraient encore subsister, ils passent en solution tandis que l'oxalate ne se dissout qu'en quantité insignifiante. On le purifie ensuite par une cristallisation dans l'eau chaude.

Essais industriels. Des essais industriels basés sur les résultats précédents furent ensuite entrepris dans une usine hydroélectrique des Pyrénées. Les masses de formiate placées dans de grandes coupelles métalliques étaient introduites dans des chambres de chauffe maintenues à température convenable à l'aide de résistances électriques formées par des morceaux de charbon. On obtenait ainsi des rendements comparables à ceux de nos essais quoiqu'en général un peu inférieurs.

Nous croyons d'ailleurs que l'usine dut bientôt interrompre sa fabrication par suite de la baisse assez rapide du prix l'acide oxalique qui survint dans le deuxième semestre de 1916, les prix de vente de l'acide oxalique n'étaient plus en rapport avec ceux du formiate de soude synthétique.

Lors de la communication verbale de nos résultats, M. Breteau nous a fait remarquer que l'Encyclopédie Ullmann, parue en 1920 (1), donc depuis la réalisation de notre travail, signalait plu-

(1) 1920, t. 8, p. 610.

sieurs brevets relatifs à la décomposition du formiate de soude en oxalate.

Dans la plupart de ces brevets, on ajoute au formiate de grandes quantités d'une matière inerte, en général, trois fois le poids du formiate en vue d'en régulariser la décomposition.

Le brevet allemand n° 161.512 recommande de chauffer le formiate en présence de 1 0/0 ou moins d'alcali. Sans préciser aucun détail, comme il convient de le faire dans un brevet, l'inventeur annonce une transformation très rapide. Quoiqu'il en soit, nos recherches entreprises en vue de la préparation de l'acide oxalique, à une époque où il était rare sur le marché, apportent des précisions sur la marche de la réaction.

N° 63. — Sur l'intervention probable du zinc dans les phénomènes de fécondation chez les animaux vertébrés; par MM. Gabriel BERTRAND et R. VLADESCO.

(12.6.1922.)

En étudiant la répartition du zinc dans l'organisme du cheval, nous avons trouvé que les testicules étaient, avec les glandes mammaires et les ganglions lymphatiques, particulièrement riches en métal. Toutefois, les proportions de zinc contenues dans ces organes n'étaient pas constantes : et pour une cause, alors tout à fait inconnue, nous les avions vu varier dans le rapport de 1 à 3 (1).

	Eau p. 100.	Zinc en mg. p. 100 gr. de	
		mat. fraiche	mat. sèche.
Hareng mâle N° 1 :			
Corps	75,7	1,8	7,4
Testicules et laitance	83,4	3,3	20,0
Hareng mâle N° 2 :			
Corps	71,0	4,7	16,2
Testicules et laitance	81,4	6,4	34,5

Depuis, nous avons observé des faits analogues chez le hareng, mais nous croyons, cette fois, qu'il est possible de rattacher la

(1) *Bull. Soc. chim.* 1921 (4), t. **29**, p. 53.

variation de la teneur en zinc des organes considérés à la périodicité de leur fonctionnement physiologique.

En effet, les testicules du hareng, en période d'activité, au mois de mars, sont plus riches que le reste du corps (squelette et muscles) (voir le tableau p. 796) : tandis qu'il n'en est plus rien à la fin de la saison, au mois de mai. Chez la femelle, d'autre part, aucune différence ne s'est manifestée entre la teneur du corps et celle des ovaires remplis d'œufs (au mois de mars) :

	Eau p. 100.	Zinc en mg. p. 100 gr. de	
		mat. fraiche.	mat. sèche.
Hareng mâle N° 3 :			
Corps	75,0	4,0	16,2
Testicules et laitance	80,7	1,2	6,0
Viscères et branchies	81,8	1,3	6,9
Hareng femelle :			
Corps	73,1	3,4	12,7
Ovaires et œufs	77,7	2,8	12,4

A la suite de ces constatations, nous nous sommes procurés un certain nombre d'organes d'origines diverses, faisant partie de l'appareil reproducteur mâle, et nous en avons fait l'analyse. Tous ces organes n'étaient pas dans le même état physiologique. Ceux du porc, extraits par nous à l'abattoir, étaient en pleine période d'activité. Les testicules de rats provenaient d'une vingtaine d'individus de tous âges, rassemblés par la Préfecture de police. Ceux de coqs étaient aussi un mélange, mais d'individus plutôt jeunes, vendus aux Halles. Les organes de mouton et de taureau, extraits comme ceux du porc, n'avaient pas encore atteint leur développement normal. Quant aux organes humains, ils avaient été prélevés sur des individus ayant succombé à des affections diverses (1). Voici les résultats que nous avons obtenus :

(1) N'ayant pu encore nous procurer, et l'on comprend que cela soit difficile, des organes humains normaux, nous donnons, en attendant, les résultats que nous avons obtenus avec des organes pathologiques; mais nous faisons remarquer que, faute de savoir à quel point les diverses affections ont pu agir sur la teneur en zinc, il est prudent de n'attribuer à ces résultats qu'une valeur relative.

	Eau p. 100.	Zinc en mg. p. 100 gr. de	
		mat. fraîche.	mat. sèche.
Homme (2 ans; broncho-pneumonie) :			
Testicules	75,9	7,6	31,5
Homme (23 ans; péricardite) :			
Testicules	83,8	1,6	16,3
Prostate	80,8	9,4	49,1
Homme (60 ans; tuberculose) :			
Prostate	78,8	11,3	53,1
Porc :			
Testicules	81,4	1,4	7,6
Épidydimes	81,3	3,0	16,2
Vésicules séminales	79,7	7,2	35,7
Prostate	75,4	3,8	15,6
Glandes de Cowper	77,2	1,0	4,3
Mouton :			
Testicules	80,6	1,5	7,6
Épidydimes	82,1	1,2	6,9
Vésicules séminales	65,6	4,0	11,3
Taureau :			
Testicules	84,5	1,8	12,2
Épidydimes	77,7	1,8	9,1
Vésicules séminales	80,1	2,4	12,5
Prostate	78,2	4,1	19,0
Rat gris :			
Testicules	84,8	2,1	14,2
Épidydimes	74,4	5,4	21,2
Coq :			
Testicules	84,4	4,0	25,8

Ces résultats donnent lieu à quelques observations particulières que nous mentionnerons tout d'abord :

1° Chez l'homme, la prostate est plus riche que les testicules; sa teneur en zinc dépasse celle de tous les autres organes du corps analysés jusqu'ici;

2° Chez le taureau, la prostate est aussi plus riche que les testicules; elle est, en même temps, plus riche que les autres parties de l'appareil reproducteur, circonstance que nous n'avons pas encore eu la possibilité d'examiner chez l'homme;

3° Chez le porc, ce n'est pas la prostate, relativement petite, qui est la partie la plus riche de l'appareil génital mâle; ce sont les vésicules séminales, très développées, de structure nettement glandulaire, et que l'on rapproche parfois de la prostate sous le nom de « prostates latérales ».

Enfin, en poursuivant nos expériences, nous avons constaté que le sperme éjaculé, mélange des secrétions de toutes les glandes de l'appareil reproducteur, renferme une proportion de zinc tout à fait remarquable, atteignant jusqu'à deux grammes par kilog. de matière sèche :

	Eau p. 100.	Zinc en mg. p. 100 gr. de	
		mat. fraîche.	mat. sèche.
Cheval	97,2	1,3	48,6
Homme N° 1	90,7	5,3	57,2
— N° 2	90,3	15,2	155,2
— N° 3	89,1	22,0	202,0

Après toutes ces observations et celles que nous avons déjà publiées (1), il nous semble permis de supposer que le zinc joue un rôle important et très général dans l'organisme des animaux vertébrés; il doit intervenir dans la fonction de reproduction et, si l'on tient compte de sa mobilité, sans doute aussi dans les processus de régulation et de sécrétion interne.

N° 64. — Sur l'interversion du saccharose par la liqueur cupro-alcaline; par M. L. MAQUENNE.

(20.7.1922).

Dans un mémoire récent relatif à l'influence du saccharose sur le dosage des sucres réducteurs par la liqueur cupro-potassique, M. Canals (2) annonce que le saccharose, dans les conditions où l'on se place d'ordinaire pour effectuer ce genre d'analyse, donne

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1921 (4), t. **29**, p. 53, 736 et 915; 1922, t. **31**, p. 268.
(2) *Bull. Soc. chim.* (4), t. **21**, p. 583.

lieu à une précipitation d'oxyde cuivreux qui dépend de sa proportion dans le mélange, de la température et de la durée du chauffage. Ces faits sont loin d'être nouveaux, car nous les voyons déjà signalés dans deux communications faites à l'Académie des Sciences par Possoz il y a 50 ans ; ils sont d'ailleurs bien connus de tous les chimistes sucriers et ont donné lieu dans ces derniers temps à des recherches spéciales de la part de MM. H. Pellet et Saillard. C'est pour atténuer cette influence, impossible d'ailleurs à éliminer complètement, que l'on a conseillé, d'accord en cela avec Possoz, d'opérer à température aussi basse que possible : 65° pendant 10 minutes d'après Pellet, 62° à 64° pendant 22 m. d'après Saillard.

Mais la question est plus complexe que ne le supposait Possoz et que ne le suppose encore maintenant M. Canals. Cet auteur oublie de tenir compte, dans le mode opératoire qu'il conseille, de ce fait déjà signalé par M. Saillard et vérifié par moi-même, que le pouvoir réducteur du saccharose change avec la quantité d'inverti qui l'accompagne; de cette influence, dont j'ai fait connaître les causes probables, il résulte nécessairement que, dans les recherches délicates comme celles qui touchent à l'analyse des sucres cristallisés ou raffinés, il est, en général, impossible de doser exactement les réducteurs, comme le fait M. Canals, par simple différence entre la réduction fournie par une quantité quelconque du mélange et celle que donne un poids de saccharose égal à celui qui s'y trouve. Le résultat n'est correct que pour une certaine proportion de celui-ci, correspondant, ainsi que je l'ai expressément indiqué, à 10 gr. de saccharose pur pour 36^{cc},2 de solution mixte, y compris la liqueur cuivrique, lorsqu'on opère à l'ébullition : c'est alors seulement que le pouvoir réducteur du saccharose, toutes choses égales d'ailleurs, devient à très peu de chose près indépendant de la quantité d'inverti qu'on y ajoute.

Dans tous les autres cas la réduction globale dépend à la fois de la quantité de saccharose et de celle du sucre interverti qui se trouvent dans le mélange. Si on s'arrange de façon à ce que la première soit constante, égale par exemple à P grammes pour un volume V de liquide total, elle ne dépend plus que de la seconde : le poids de l'inverti pourra alors être donné par une table construite à cet effet, c'est-à-dire faisant connaître ce poids pour toute réduction observée avec un mélange contenant P de saccharose dans V cc. Il va sans dire que ce volume doit être toujours le même dans toutes les opérations, ce qui oblige à éviter une évaporation trop rapide des liqueurs au cours de l'analyse.

J'ai longuement étudié tous ces phénomènes dans une série de communications dont sans doute M. Canals n'a pas eu connaissance (1); c'est pourquoi il me semble utile de rappeler à cette occasion la technique à laquelle je me suis arrêté à la suite de nombreuses recherches sur la composition des sucres raffinés.

Suivant qu'on opère à l'ébullition ou à 65° (la fiole plongée dans un bain d'eau maintenu à cette température), on prend du mélange un poids ou un volume tels qu'il s'y trouve exactement 10 gr. ou 20 gr. de saccharose réel; si, comme il arrive pour les sucres cristallisés, la proportion d'interverti n'est qu'une faible fraction du poids total, on se contentera d'une simple pesée; au cas contraire ou s'il s'agit d'un sirop on devra déterminer d'abord, par polarisation, la richesse du mélange en cristallisable et compléter à 10 gr. ou 20 gr. par addition de sucre pur (2). Cela fait, on ajoute la liqueur cupro-potassique (10 cc. de liqueur bleue et autant de liqueur blanche) et une quantité d'eau telle que le volume total soit égal à 36^{cc},2 ou 42^{cc},5 (3) et on procède à la réduction : 10 minutes de chauffe à 65° ou 3 minutes, comptées à 5 secondes près, à partir du commencement de l'ébullition, si l'on opère par cette dernière méthode. Dans ce dernier cas la chauffe au début doit être assez forte pour que la solution commence à bouillir après 50 ou 55 secondes; on ralentit ensuite pour éviter toute concentration ultérieure; enfin, au bout des 3 minutes, on refroidit brusquement la fiole sous un courant d'eau pour empêcher la réduction de se poursuivre dans le mélange encore chaud.

Il ne reste plus alors qu'à doser le cuivre réduit; pour cela il y a deux méthodes excellentes : celle de M. G. Bertrand et la mienne; je préfère celle-ci dans le cas où l'on a affaire à un sucre déjà fortement purifié parce qu'elle est plus sensible; c'est en effet la seule qui permette de déceler une fraction de milligramme de sucre interverti, seul ou mélangé avec un excès de saccharose; l'opération totale n'exige pas plus de 15 à 22 minutes, suivant le mode de chauffage adopté.

La liqueur cuivrique doit naturellement être titrée avec soin; celle d'hyposulfite correspondra à un volume sensiblement double, soit 19^{cc},9 à 20 cc. pour 10 cc. de solution cuivrique. C'est de ce

(1) *C. R.*, 1915, t. 161, p. 617; 1916, t. 162, p. 145, 207 et 277.

(2) On obtient facilement du saccharose pur en faisant recristalliser deux fois dans l'eau, sans alcool qui précipite des impuretés, un bon raffiné à un dix-millième de réducteurs.

(3) Volumes occupés par 30 cc. d'eau quand on y a fait dissoudre 10 gr. ou 20 gr. de sucre solide.

nombre, qu'il faut établir avec précision et qu'il est nécessaire de vérifier fréquemment, sauf à le rétablir par addition de quelques gouttes d'hyposulfite concentré quand il s'est modifié, que l'on retranche d'abord le volume de liqueur qu'il a fallu employer à la fin du dosage, ce qui fait connaître la totalité du cuivre réduit, puis celui qui mesure la réduction propre au saccharose seul, pris sous le même poids et le même volume, c'est-à-dire à raison de 10 gr. ou 20 gr. pour 36cc,2 ou 42cc,5. Il est à recommander, comme vérification, et aussi, lorsqu'on opère à l'ébullition, pour se mettre à l'abri de l'erreur que peut causer une variation importante de la pression atmosphérique (1), de faire cette dernière détermination chaque fois que l'on procède à une nouvelle série de dosages, immédiatement avant ou après ceux-ci.

Cette méthode qui, en réalité, ne diffère de celles qui sont couramment en usage que par l'obligation d'opérer toujours en présence d'une même quantité de saccharose, est encore aujourd'hui, comme au moment de sa publication, en 1916, la seule qui permette d'atteindre une haute précision dans l'analyse des mélanges de sucre cristallisable et de sucre interverti. C'est grâce à elle que j'ai pu reconnaître dans les meilleurs raffinés la présence de quelques cent-millièmes de produits réducteurs, qui semblent n'être pas toujours de l'inverti, que certains sucres cristallisés, ayant subi un fort clairçage, mais non raffinés, peuvent n'en plus contenir que des traces indosables, enfin que d'autres renferment parfois de la sucrase, d'origine microbienne.

Pour construire les tables nécessaires on procède comme il vient d'être dit avec des mélanges connus de sucre interverti avec 10 gr. ou 20 gr. de saccharose rigoureusement pur ; je reproduis ci-après celles qui m'ont servi dans mon travail de 1915-1916 et qui n'ont jusqu'à présent pas été publiées. Il est évident qu'on pourrait en établir une infinité d'autres, relatives à des volumes de liqueur ou à des poids de saccharose différents de ceux que j'ai adoptés; toutes seraient également bonnes, pourvu que ce volume et ce poids, ainsi d'ailleurs que toutes les conditions de l'expérience, soient exactement les mêmes dans toutes les analyses où l'on devra en faire usage. Je rappellerai seulement que le volume de la solution doit être toujours aussi réduit que possible, de façon àce que l'on puisse la chauffer et la refroidir rapidement au début et à la fin de chaque opération.

(1) Cette erreur n'est pas négligeable quand il s'agit d'un sucre voisin de la pureté, car elle peut atteindre et même dépasser 1 mgr., soit, en valeur relative, environ 0,01 0/0 du mélange analysé.

Dans les tableaux suivants, les volumes d'hyposulfite indiqués font connaître la réduction imputable au sucre interverti (ou au glucose, qui possède sensiblement le même pouvoir réducteur) lorsqu'il est seul ou mélangé de saccharose, dans les deux méthodes 10 min. 65° et 3 min. ébullition ; ils sont exprimés en divisions de la burette, c'est-à-dire en dixièmes de centimètre cube. On remarque que, dans la méthode à l'ébullition, la réduction propre à l'inverti est à très peu près la même, qu'il soit ou non additionné de 10 gr. de saccharose ; c'est, en effet, comme je l'ai dit plus haut, qu'à ce degré de concentration l'influence du sucre cristallisable est sensiblement indépendante de la présence du réducteur. Cette concordance inattendue permet, lorsqu'on n'a pas besoin d'une précision dépassant le dix-millième, d'utiliser la même table au dosage de l'inverti seul ou de ses mélanges avec le saccharose, mais il ne faut pas oublier qu'elle cesse d'avoir lieu pour toute autre proportion, par exemple 8 gr. ou 12 gr. de sucre, dans le même volume de liqueur. Dans le cas du chauffage à 65°

Inverti seul ; 3 minutes d'ébullition, V = 36cc,2.

Hypo.	Inverti.	Hypo.	Inverti.	Hypo.	Inverti.	Hypo.	Inverti.
d	mg	d	mg	d	mg	d	mg
2	0,6	44	12,7	86	24,7	128	37,4
4	1,2	46	13,3	88	25,3	130	38,0
6	1,7	48	13,8	90	25,8	132	38,6
8	2,3	50	14,4	92	26,4	134	39,3
10	2,9	52	15,0	94	27,0	136	39,9
12	3,5	54	15,6	96	27,6	138	40,5
14	4,0	56	16,1	98	28,2	140	41,2
16	4,6	58	16,7	100	28,8	142	41,8
18	5,2	60	17,3	102	29,4	144	42,4
20	5,8	62	17,9	104	30,0	146	43,0
22	6,3	64	18,4	106	30,6	148	43,6
24	6,9	66	19,0	108	31,2	150	44,3
26	7,5	68	19,6	110	31,8	152	44,9
28	8,1	70	20,2	112	32,4	154	45,5
30	8,7	72	20,7	114	33,1	156	46,2
32	9,2	74	21,3	116	33,7	158	46,8
34	9,8	76	21,9	118	34,3	160	47,5
36	10,4	78	22,4	120	34,9	162	48,1
38	10,9	80	23,0	122	35,5	164	48,8
40	11,5	82	23,5	124	36,1	166	49,5
42	12,1	84	24,1	126	36,8	168	50,2

la correction relative au saccharose est constante, égale à 5 ou 5,5 divisions d'hyposulfite; c'est une circonstance qui simplifie à la fois les calculs et l'opération, car il n'est plus alors besoin de répéter l'expérience avec du sucre pur.

Avec 10 gr. saccharose; 3 minutes d'ébullition, V = 36cc,2.

Hypo.	Inverti.	Hypo.	Inverti.	Hypo.	Inverti.	Hypo.	Inverti.
d	mg	d	mg	d	mg	d	mg
2	0,5	40	11,3	78	22,2	116	33,7
4	1,0	42	11,9	80	22,8	118	34,3
6	1,5	44	12,5	82	23,4	120	34,9
8	2,1	46	13,1	84	24,0	122	35,5
10	2,7	48	13,7	86	24,6	124	36,2
12	3,3	50	14,2	88	25,2	126	36,8
14	3,9	52	14,7	90	25,8	128	37,4
16	4,5	54	15,3	92	26,4	130	38,0
18	5,1	56	15,9	94	27,0	132	38,7
20	5,7	58	16,5	96	27,5	134	39,3
22	6,2	60	17,0	98	28,1	136	40,0
24	6,8	62	17,6	100	28,7	138	40,6
26	7,4	64	18,2	102	29,4	140	41,3
28	7,9	66	18,8	104	30,0	142	41,9
30	8,5	68	19,3	106	30,6	144	42,6
32	9,1	70	19,9	108	31,2	146	43,3
34	9,6	72	20,5	110	31,8	148	44,0
36	10,2	74	21,1	112	32,4	150	44,6
38	10,8	76	21,7	114	33,0	»	»

Exemples (titre de l'hyposulfite 119d,0).

1° Sucre en tablettes de la raffinerie Say.

Essai sur 20 gr. à 65° : hyposulfite 194d,0. La différence 199 — 194 = 5 correspondant à la réduction propre du saccharose, on en déduit : inverti = 0,000 p. 100.

Essai sur 10 gr. à l'ébullition : hyposulfite 159d,5 ; 10 gr. de saccharose pur exigeant 161d,0, la différence 161,0 — 159,5 = 1,5 correspond d'après la table à 0mg,4 d'inverti. La proportion de ce dernier est donc de 0,004 0/0, c'est-à-dire douteuse.

2° Sucre de betteraves cristallisé :

20 gr. à 65° exigent 126d,5 d'hyposulfite, d'où l'on déduit 199 — 126,5 — 5,5 = 67.

D'après la table ce nombre correspond à 20 mg. d'inverti, soit 0,100 0/0.

Avec 20 gr. saccharose; 10 minutes à 65°, V = 42cc,5.

Hypo.	Inverti.	Hypo.	Inverti.	Hypo.	Inverti.	Hypo.	Inverti.
d	mg	d	mg	d	mg	d	mg
2	0,6	42	12,9	82	24,4	122	36,6
4	1,2	44	13,5	84	25,0	124	37,2
6	1,8	46	14,1	86	25,6	126	37,9
8	2,5	48	14,7	88	26,2	128	38,5
10	3,2	50	15,3	90	26,8	130	39,2
12	3,8	52	15,8	92	27,4	132	39,8
14	4,4	54	16,4	94	28,0	134	40,5
16	5,0	56	17,0	96	28,6	136	41,1
18	5,7	58	17,5	98	29,2	138	41,7
20	6,3	60	18,1	100	29,8	140	42,4
22	6,9	62	18,6	102	30,4	142	43,0
24	7,5	64	19,2	104	31,0	144	43,7
26	8,1	66	19,7	106	31,6	146	44,3
28	8,7	68	20,3	108	32,2	148	45,0
30	9,3	70	20,9	110	32,9	150	45,7
32	9,9	72	21,5	112	33,5	152	46,3
34	10,5	74	22,0	114	34,1	154	47,0
36	11,1	76	22,6	116	34,7	156	47,6
38	11,7	78	23,2	118	35,3	158	48,3
40	12,3	80	23,8	120	36,0	160	49,0

10 gr. du même sucre, à l'ébullition, prennent 125d,0 d'hyposulfite, alors que le même poids de saccharose pur en prend 161. La différence entre ces deux nombres 161,0 — 125,0 = 36 équivaut à 10mg,2 d'inverti, soit 0,102 p. 100.

3° Sucre de cannes cristallisé, fortement coloré et contenant de la sucrase :

Avec 20 gr. à 65° : 122d,5 d'hyposulfite, d'où 199—122,5—5,5=71.

D'après la table cette différence correspond à 21mg,3 d'inverti, soit 1,065 0/0.

Avec 3 gr. du même sucre, additionné de 7 gr. de saccharose pur, il faut employer 50d,0 d'hyposulfite; 10 gr. de sucre pur en prenant 161d,0 on a 161 — 50 = 111, ce qui équivaut à 32mg,1 d'inverti ou 1,070 0/0.

Les deux modes opératoires conduisent bien, comme on le voit, à des résultats concordants; l'approximation peut être évaluée à environ 5 cent-millièmes du poids de sucre essayé.

Remarque. — La méthode à l'hyposulfite n'est pas applicable aux mélasses ni aux vinasses de distillerie parce qu'il s'y trouve des produits qui fixent l'iode, même à froid. Il faut alors recourir pour le titrage fine au procédé Bertrand au permanganate, qui d'ailleurs conduit à d'aussi bons résultats dès que le poids d'inverti dépasse une dizaine de milligrammes.

N° 65. — Nouvelle méthode de séparation qualitative des métaux alcalino-terreux ; par Michel POLONOVSKI.

(30.5.1922.)

Lorsqu'on arrive, au cours d'une analyse qualitative, au groupe des trois métaux alcalino-terreux précipités par le carbonate d'ammoniaque, Ba, Sr et Ca, on se trouve en présence d'un grand nombre de méthodes dichotomiques préconisées pour la reconnaissance et la séparation de chacun de ces éléments. Mais, de ces multiples procédés, aucun ne réalise à la fois les conditions maxima de précision, de rapidité et de simplicité.

La similitude des propriétés chimiques du Ba et du Sr d'une part, du Sr et du Ca d'autre part, est d'ailleurs si grande que l'on conçoit aisément qu'aucun réactif ne puisse permettre la séparation totale, rapide et simple de ces trois métaux.

La méthode ordinaire de séparation du Ba et du Sr par les chromates alcalins en milieu acétique est loin d'être intégrale, et, de plus, la présence de chromate est souvent une gêne pour la caractérisation ultérieure du Sr. La méthode classique de Frésénius et de Treadwell, quantitative, basée sur les différences de solubilité des chlorures et des nitrates alcalino-terreux dans l'alcool absolu, est fort longue, d'un maniement délicat, très coûteuse et ne prétend d'ailleurs même pas à une précision rigoureuse, les poids de Ba trouvés étant toujours légèrement trop faibles.

Aussi nous a-t-il semblé intéressant d'indiquer un procédé rapide de séparation de ces métaux, basé sur la différence de solubilité des hyposulfites et des sulfites alcalino-terreux, que nous avons mis au point en vue de l'analyse qualitative et également en vue du dosage volumétrique rapide du baryum.

Le principe de la méthode repose sur une réaction depuis longtemps utilisée pour la séparation qualitative des sulfites et hyposulfites : 1° L'hyposulfite de Ba est très peu soluble, surtout en milieu alcoolique, les hyposulfites de Sr et Ca sont au contraire,

très solubles; 2° le sulfite de Sr est très peu soluble (moins même que le sulfate), le sulfite de Ca relativement soluble (1) :

Solubilité de	SO^3Sr à 15°	1/36,000
—	SO^4Sr à 15°	1/7,000
—	SO^3Ca à 15°	1/700

La séparation du baryum n'est cependant jamais assez complète, même en milieu alcoolique fort, pour que ce métal ne géne plus ultérieurement dans la recherche de Sr par le sulfite, SO^3Ba étant aussi peu soluble que SO^3Sr. Mais cette difficulté est très facilement tournée par le moyen suivant : la solution, après précipitation de la presque totalité du Ba par $S^2O^3Na^2$, est débarrassée des dernières traces de baryum par une quantité exactement calculée d'une solution titrée de SO^4K^2, de telle sorte que seul Ba précipite, le sulfate étant en quantité insuffisante pour précipiter d'une façon appréciable Sr ou Ca. Il semble à première vue qu'il y ait là un point délicat et une grande cause d'erreur. En réalité, il n'en est rien et j'ai pu très facilement déterminer une fois pour toutes la quantité de sulfate à ajouter à un volume mesuré du filtrat pour éviter *pratiquement* toute erreur d'analyse :

Solubilité de	S^2O^3Ba	dans l'eau à 10°	1/624
—	S^2O^3Sr	— à 10°	1/3,7
—	S^2O^3Ca	— à 10°	1/2

Ces différences de solubilité dans l'eau des hyposulfites de Ba, de Sr et Ca d'une part, des sulfites de Sr et de Ca d'autre part, ne permettent cependant qu'une reconnaissance peu précise et une discrimination difficile, quoique cependant on puisse, en choisissant une concentration déterminée des réactifs, utiliser à la rigueur cette méthode. [Ajouter dans ce cas une solution saturée d'hyposulfite de soude; agiter en grattant la paroi avec un agitateur; après quelque temps de contact, filtrer. Ajouter ensuite à 10 cc. du filtrat 2 cc. d'une solution de sulfate de potasse à 7 gr. par litre, agiter, refiltrer et chercher le strontium à l'aide d'une solution de sulfite de soude à 1 0/00. On précipite, en cas de présence de Sr, tout ce métal à l'aide d'une solution concentrée de sulfite ou de sulfate, et l'on recherche dans le dernier filtrat Ca par l'oxalate d'ammoniaque en solution acétique.]

(1) Le sulfite de Ca présente une grande différence de solubilité, suivant qu'on détermine cette grandeur en cherchant à dissoudre du sulfite de Ca dans un volume déterminé d'eau, ou, au contraire, que l'on détermine le degré de saturation de la solution *au moment* où apparaît le précipité de SO^3Ca lorsqu'on ajoute SO^3Na^2 à une solution d'un sel de Ca. Par le premier procédé, Weisberg (*Bull.* 1896, 1217) indique 1/25000 : le second donne 1/700.

Mais l'analyse est de beaucoup facilitée en opérant en milieu alcoolique d'environ 30°: la solubilité des hyposulfites de Sr et de Ca n'est que peu influencée, alors que celle de l'hyposulfite de Ba est extrêmement réduite (1) (de 0,5 0/000 à 5 0/000).

J'ai déterminé, dans des conditions bien définies, la solubilité de l'hyposulfite de baryum et suivant qu'on opère la filtration dans les dix minutes qui suivent la précipitation ou que l'on attend 24 heures, il reste en solution dans le filtrat (à environ 15° de température, 30° alcoolique) de 0,5 0/00 à 1,3 0/00.

Pour les besoins de l'analyse qualitative il ne fallait évidemment pas devoir attendre au lendemain pour continuer la séparation de ces métaux et c'est surtout la quantité de SO^4K^2 à ajouter au filtrat fait *dans les 10 minutes*, que j'ai exactement déterminée.

Quant à la discrimination du Sr et du Ca, le sulfite de soude à 1/300 en solution alcoolique à 30° la permet très facilement. La solubilité du sulfite de calcium est très accrue en milieu alcoolique dilué, celle du sulfite de strontium est, par contre, diminuée. Malheureusement, on ne peut utiliser de solution alcoolique à 50° à cause de la formation constante et inévitable de sulfate de Ca (par oxydation du sulfite en solution) insoluble dans l'alcool fort.

Cette altération du réactif nécessite l'emploi de liqueur assez fraîchement préparée. Nous nous servons ordinairement de la solution suivante :

	gr
Sulfite de soude anhydre.....	0,5
H^2O.....	100
Alcool.....	50

qui peut servir plusieurs semaines.

Les solutions de strontium précipitent seules par ce réactif, celles de sels de Ca ne donnent aucun trouble. Mais on ne peut l'employer que lorsqu'on a séparé au préalable le baryum par $S^2O^3Na^2$.

L'emploi du chromate en milieu acétique n'est, en effet, pas utilisable, car le réactif au SO^3Na^2 ne précipite plus le Sr dans le filtrat chromaté même fortement alcalinisé. Il y a formation d'un sel double, très soluble, que même la chaleur ne fait pas précipiter en milieu aqueux (et en milieu alcoolique le chromate de Ca précipite également). D'autre part, le sulfite est oxydé par le chromate et l'on serait obligé, si l'on voulait conserver cette méthode de séparation, d'éliminer tout d'abord le Cr du filtrat (réduction par H^2S, précipitation par NH^4Cl, NH^3, et concentration du filtrat).

(1) Voir les variations de la solubilité de S^2O^3Ba en fonction de la température, du degré alcoolique et de la composition du milieu dans la note suivante.

Technique.

Le précipité des carbonates alcalino-terreux (CO^3Ba, CO^3Sr, CO^3Ca) est repris par quelques centimètres cubes d'acide acétique étendu au 1/5, et la solution acétique est ensuite portée à l'ébullition pour éliminer les dernières traces de CO^2, puis neutralisée par NH^3. On prélève 5 cc. auxquels on ajoute 5 cc. d'alcool à 60° et environ le même volume d'une solution saturée de $S^2O^3Na^2$ dans l'alcool à 30°. Cette solution se fait avec :

$S^2O^3Na^2$	75 gr
Alcool à 30°	1000

et doit être filtrée au bout de 24 heures. Elle se conserve ensuite fort bien sans se troubler.

On a, en présence de *Ba*, une précipitation immédiate (1) qu'on active en agitant vigoureusement. On laisse la cristallisation de S^2O^3Ba s'effectuer pendant 10 minutes. On centrifuge ou on filtre et on prélève 10 cc. du filtrat [soit environ 4 travers de doigt dans un tube à essai ordinaire de 16 cm.], et on ajoute à ces 10 cc. 1 cc. (20 gouttes) d'une solution de SO^4K^2 à 7 gr. par litre. On agite vigoureusement et l'on filtre à nouveau pour éliminer le sulfate de baryte formé.

On ajoute au filtrat la moitié de son volume de sulfite de soude à 1/300 en sol. alcoolique à 30°. Un trouble laiteux qui se dépose rapidement décèle le Sr. On achève la précipitation complète du strontium par un excès de sulfite de soude en sol. concentrée (ou de sulfate de potassium). On centrifuge ou l'on filtre, et après acétilication et dilution du filtrat à l'eau distillée, on recherche Ca par l'oxalate de NH^3.

Réactifs nécessaires.

	gr	
1° Hyposulfite de soude .	75	Faire dissoudre à froid $S^2O^3Na^2$ dans l'eau, ajouter l'alcool, laisser déposer 24 heures et filtrer.
H^2O bouillie.....	650	
Alcool à 95°. Q. s. pour.	1000	
2° SO^3Na^2.....	1	Mélanger, conserver bouché à l'abri de l'air et de la lumière.
H^2O bouillie.....	200	
Alcool à 95°.....	100	
3° SO^4K^2.	7	
H^2O.....	1000	

(1) En solution aqueuse, la précipitation de S^2O^3Ba n'est pas immédiate, il faut amorcer la cristallisation en grattant la paroi du tube avec un agitateur.

Tableau dichotomique d'analyse.

Liqueurs :

$+NH^3+NH^4Cl+CO^3(NH^4)^2$

Précipité de carbonates dissous dans quelques cc. de CH^3CO^2H au 1/5e. On fait bouillir, on neutralise par NH^3. On ajoute un volume d'alcool à 60°. et un volume de $S^2O^3Na^2$ alcoolique à 30°.

Liqueur

- Précipité..... *Baryum*
  Agiter. Laisser 10 min. en contact et filtrer.
- On ajoute 1/10 du volume de SO^4K^2 à 7 gr. par litre. On filtre et on ajoute 1/2 volume de SO^3Na^2 alcooliq. à 30°.
  - Précipité ..... *Strontium*
    Ajouter alors SO^4K^2 en excès et filtrer.
  - Solution
    - Aciduler par CH^3CO^2H, très étendu, ajouter oxalate de NH^3. Précipité *Calcium*.

(Laboratoire de Chimie analytique de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Lille.)

N° 66. — Dosage volumétrique approximatif du baryum ; par Michel POLONOVSKI.

(30.5.1922)

Les besoins industriels, et même la pratique courante des laboratoires, ont introduit dans la terminologie chimique cette antonymie « dosage approximatif » que je me permets d'employer à mon tour. L'application directe du mode de séparation des métaux alcalino-terreux préconisé dans la note précédente conduit, en effet, à une méthode de dosage volumétrique du baryum qui rachète amplement par sa commodité et sa facilité d'exécution, son manque de rigueur absolue.

Il suffit, en principe, de se servir, comme réactif précipitant, d'une solution titrée d'hyposulfite de soude en milieu alcoolique d'environ 30°, de laisser la précipitation s'effectuer entièrement (24-36 heures de contact), de filtrer, puis de retitrer $S^2O^3Na^2$ dans une partie aliquote du filtrat. On a par différence la quantité de $S^2O^{3''}$ retenu sous forme de S^2O^3Ba, d'où la quantité de Ba précipité.

La légère solubilité de l'hyposulfite de baryum nécessite l'emploi d'un terme correctif, que j'ai déterminé une fois pour toutes et exprimé par une formule où interviennent la température et le degré alcoolique de la solution dosée.

L'influence de ce terme correctif se fera d'autant moins sentir qu'on opérera sur une plus petite quantité de liqueur, puisque le facteur de solubilité se trouve multiplié par le volume de la solu-

tion et qu'il intervient en valeur absolue et non en valeur relative par rapport à la quantité de baryum dosé. On a donc tout intérêt à opérer sur des liqueurs concentrées, le terme correctif calculé comportant nécessairement une légère approximation.

D'autre part, la présence de Sr ou de Ca entraine également un léger terme de correction, en sens contraire, dû à l'entraînement de S^2O^3Sr et S^2O^3Ca avec le précipité de S^2O^3Ba, entraînement d'autant plus grand que le titre alcoolique est plus élevé et la température plus basse. Il est d'ailleurs impossible d'utiliser un milieu alcoolique dépassant 37-38° car à cette concentration S^2O^3Sr en solution à 2 0/0 commence à précipiter.

Ces deux considérations, entrainant chacune un terme correctif, nous ont amené à donner deux techniques, ne différant d'ailleurs entre elles que très légèrement par le degré de la solution alcoolique final, suivant que l'on est ou non en présence d'autres métaux du même groupe.

Dans tous les cas nous ne nous servons que de solutions de $S^2O^3Na^2$ préparées depuis un certain temps et ayant atteint une stabilité dans leur titre. Nous insistons sur la nécessité d'employer les solutions titrées au moins 15 jours après leur préparation, et de les refiltrer dans l'intervalle.

Dosage de Ba en l'absence de Sr et Ca.

Un volume mesuré V de la solution barytique à doser est additionné de son volume d'alcool à 80°, puis du double de son volume primitif, soit 2 V de la solution alcoolique à 30° (environ) de $S^2O^3Na^2$, retitrée au moment de s'en servir à l'aide d'une solution d'iode $n/100$. On note la quantité de solution titrée de $S^2O^3Na^2$ introduite ainsi que le volume 4 V final.

Il est bon d'agiter de temps en temps la solution pour que la cristallisation de S^2O^3Ba soit bien complète. Au bout de 24-36 h., on note le degré alcoolique de la solution et la température. On filtre, et sur une partie aliquote du filtrat (la plus grande possible pour diminuer les erreurs d'expérience), on retitre, à l'aide de la solution d'iode $n/100$ en milieu acétique, $S^2O^3H^2$ restant.

Soit N le nombre de cc. d'iode $n/100$ correspondant à 2 V de $S^2O^3Na^2$ alcoolique, N' le nombre de cc. d'iode $n/100$ correspondant à la partie aliquote V' du filtrat, $N - \frac{4VN'}{V'}$ représente le nombre de centimètres cubes d'une solution de baryum contenant $1^{gr},372$ au litre ($n/100$) soit $0^{gr},001372$ par cc. Il suffit d'ajouter à ce

chiffre, multiplié par le volume V de la prise de solution barytique, le terme correcteur.

La solubilité de $S^2O^3Na^2$ augmente avec la température d'une façon à peu près uniforme entre 10 et 23° et diminue avec le degré alcoolique (entre 20 et 35°), l'influence du degré alcoolique étant plus sensible que celui de la température.

La formule empirique suivante donne, d'une façon suffisamment approchée, la solubilité de S^2O^3Ba à la température T (de 10 à 25°) pour le degré alcoolique A (20-36°) :

$$S = 0^{mgr},35\,[1 + 0,04(T - 10)]\,[1 - 0,05(A - 20)] \text{ par cc.}$$

$0^{gr},35$ étant la solubilité de l'hyposulfite de baryum par litre, à 10° de température et 20° alcoolique.

En opérant à 15° en milieu alcoolique à 36°, *titre optimum*, on a :

$$S = 0^{mgr},35\,(1 + 0,20)\,(1 - 0,8) = 0^{mgr},08 \text{ par cc.}$$

Si l'on opère sur 40 cc. de solution totale correspondant à 10 cc. de solution barytique à analyser, le terme correctif à ajouter est donc, dans ce cas là, de $0^{mgr},08 \times 40 = 3^{mgr},2$ avec une approximation de 10 0/0 environ soit $0^{mgr},32$, erreur ne dépassant pas les erreurs d'expérience d'un dosage volumétrique en général.

Dosage volumétrique de Ba en présence de Sr et de Ca.

C'est surtout en présence des autres métaux alcalino-terreux que notre méthode trouve son application la plus indiquée, tous les autres procédés de dosage nécessitant une séparation préalable fort délicate.

La présence de Sr et de Ca n'influe pas notablement sur la solubilité de S^2O^3Ba, mais en solution alcoolique il faut tenir compte de l'entraînement dont nous avons déjà parlé et qui se traduirait, si on ne le corrigeait pas, par une légère erreur par excès. La proportion même de Sr ou Ca ne joue aucun rôle pour de faibles teneurs en alcool (ne dépassant pas 35°).

Nous avons retrouvé en effet la même quantité de $S^2O^3H^2$ restant en solution, en opérant avec un mélange à parties égales, doubles ou quadruples de baryum et de strontium.

La formule empirique suivante permet de calculer l'erreur par excès, exprimée en S^2O^3Ba par cc., à la température T et pour un degré alcoolique A (inférieur à 30°) :

$$E = 0^{mgr},07\,[1 - 0,06(T - 10)]\,[1 + 0,2(A - 20)]$$

Comme d'autre part il faut toujours tenir compte de la solubilité de l'hyposulfite de baryte suivant la formule donnée plus haut :

$$S = 0^{mgr},35\,[1 + 0,04(T - 10)]\,[1 - 0,05(A - 20)]$$

le terme correctif final s'obtient par la somme algébrique :

$$[S - E] = 0^{mgr},35[1 + 0,01(T - 10)][1 - 0,05(A - 20)]$$
$$- 0^{mgr},07[1 - 0,06(T - 10)][1 + 0,2(A - 20)]$$

En égalant [S-E] à 0 on a :

$$\frac{0,35}{0,07}\,\frac{1 + 0,01(T - 10)}{1 - 0,06(T - 10)} = \frac{1 + 0,2(A - 20)}{1 - 0,05(A - 20)}$$

équation à 2 inconnues permettant une infinité de solutions. Un des deux paramètres étant déterminé, il est facile de calculer la valeur de l'autre qui annule le terme correctif final.

Soit 15° la température donnée (température ordinaire des laboratoires) on a :

$$\frac{0,35}{0,07}\,\frac{1 + 0,01 \times 5}{1 - 0,06 \times 5} = \frac{1 + 0,2(A - 20)}{1 - 0,05(A - 20)}$$

$$\text{soit } 5\,\frac{1,2}{0,7} = \frac{1 + 0,2(A - 20)}{1 - 0,05(A - 20)} \qquad \text{d'où } A = 32°$$

Il est facile d'atteindre ce titre optimum de 32° en employant 1 volume de la solution à analyser, 1 volume d'alcool à 70° et 2 volumes d'hyposulfite de soude ou solution alcoolique à 30°.

Cette méthode de dosage volumétrique peut évidemment servir au dosage des sulfates, en titrant en retour l'excès de baryum ajouté.

(Laboratoire de Chimie analytique de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Lille.)

N° 67. — Sur la composition et le pouvoir calorifique de la houille provenant des couches profondes de la mine de Kénadza (Algérie); par M. A. FOIX.

(1.7.1922.)

Dans une note, M. J. A. Muller et Mlle E. Peytral (1) ont relaté la composition et le pouvoir calorifique des couches superficielles de la houille exploitée à Kénadza (sud algérien). Il m'a paru intéressant de rechercher quelles ont pu être les variations de cette composition et de ce pouvoir calorifique pour les couches plus profondes qui atteignent aujourd'hui une centaine de mètres. Déjà à la vue les deux variétés de houille présentent des différences. En particulier, alors que la houille des couches superficielles a un aspect légèrement ocreux dû à la présence d'oxyde ferrique libre, celui des couches profondes est d'un beau noir et montre ainsi que la

(1) *Bull. Soc. chim. de France*, 1920, t. 27, p. 66.

majeure partie du fer qu'elle contient ne s'y trouve plus à l'état d'oxyde ferrique. La différence entre les deux sortes de houilles est surtout notable en ce qui concerne les rapports des matières volatiles au carbone fixe. Deux échantillons d'assises voisines, A et B, ont donné, en ce qui concerne les compositions centésimales immédiates, les résultats suivants, alors que la houille des couches superficielles avait fourni la composition désignée par la lettre S :

	A.	B.	S.
Carbone fixé.....	65,19	66,50	71,68
Matières volatiles.....	26,19	25,61	23,06
Humidité.....	1,03	0,96	2,36
Cendres.....	7,59	6,93	2,90
	100,00	100,00	100,00

Il résulte de ces nombres que les rapports des matières volatiles au carbone fixe sont respectivement égaux à 0,40, 0,39 et 0,32 pour les trois échantillons, c'est-à-dire que les houilles des couches profondes fournissent notablement plus de gaz à la décomposition pyrogénée que celle des couches superficielles. Par contre, ces dernières renferment moins de la moitié des cendres contenues dans la houille des couches profondes.

L'analyse quantitative des cendres, faite sur 0gr,3818 de cendres provenant de l'incinération de la houille A, a donné les résultats suivants :

	Composition	
	sur 0gr,3818 de cendres.	sur 100 parties de cendres
	gr	
Fe^2O^3.....	0,1792	46,94
Mn^3O^4.....	0,0008	0,21
Al^2O^3.....	0,0168	4,40
$CaSO^4$.....	0,0975	25,54
MgO.....	0.0009	0,24
Silice et silicates insolubles dans l'eau.....	0,0873	22,86
CuO.....	0,0004	0,10
SbO^2.....	0,0006	0,16
Na^2SO^4.....	0,0013	0,34
	0,3848	100,79

La masse de soufre correspondant au sulfate de calcium contenu dans ces cendres correspond à 4mgr,67 par gramme de houille. Or, en dosant l'acide sulfurique dissous dans le liquide condensé dans la bombe calorimétrique de Berthelot où l'on avait brûlé 1gr,057 de houille, on a obtenu 0gr,1865 de $BaSO^4$ correspondant

à $25^{mgr},61$ de soufre. Il en résulte que le soufre total de 100 parties de houille est égal à 2,891. Or le fer contenu dans la même masse de houille est égal à 2,47 et ces deux nombres sont sensiblement dans le rapport des masses de soufre et de fer de la pyrite. Ce résultat montre bien que la totalité du fer, ou sensiblement, contenu dans la houille des couches profondes est à l'état de pyrite, alors que dans les couches superficielles, ce fer se trouve surtout à l'état d'oxyde ferrique, le soufre de la houille de ces couches n'étant égal qu'à 1 0/0 environ (1). Quant à la masse du phosphore total contenu dans le liquide condensé dans la bombe et dans les cendres de $1^{gr},017$ de houille, il a été trouvé égal à $0^{mgr},22$. Ce qui correspond à environ 0,02 0/0 de houille alors que celle des couches superficielles en contenait 0,03. La différence est donc minime.

En appliquant la formule de E. Goutal, donnée dans le Mémento du chimiste, aux compositions A et B indiquées plus haut, on trouve :

Pouvoir calorifique de A..... $82 \times 65,19 + 99,47 \times 26,19 = 7951^{Cal}$
— — de B..... $82 \times 66,50 + 100,15 \times 25,61 = 8018$

Or la chaleur de combustion de la houille A a donné, à la bombe calorimétrique de Berthelot, un dégagement de 8.617 cal. gr. pour $1^{gr},042$ de houille à 1,03 d'eau. Soit 8.270 cal. gr. par gramme de houille. La combustion de la houille B a donné 8.265 cal. gr. pour $1^{gr},003$ de houille à 0,93 0/0 d'eau. Soit 8.240 cal. gr. par gramme.

Ainsi les nombres calculés sont respectivement inférieurs aux nombres trouvés de 4 et 3 0/0. Il est vrai que dans la formule de E. Goutal on ne tient aucun compte des corps étrangers qui accompagnent la houille. Or, dans notre cas, la combustion de $0^{gr},0289$ de soufre à l'état de pyrite, avec formation d'oxyde magnétique et d'acide sulfurique étendu, dégagerait environ, dans la bombe, 156 cal. gr. Ce nombre ne représente que la moitié environ de la différence entre 8.270 et 7.951. Cette dernière ne s'explique donc pas ainsi complètement.

En ce qui concerne les déterminations du carbone, de l'hydrogène et de l'azote des divers échantillons de houille de couches profondes de la mine de Kénadza, elles sont résumées dans le tableau suivant.

Sur ce tableau, les houilles désignées par les lettres A et B sont

(1) *Loc. cit.*, p. 66.

celles dont il vient d'être question, alors que l'échantillon E correspond à une assise située à l'est de celles relatives aux échantillons A et B. Enfin les échantillons F et G sont pris dans les régions ouest des assises premières. Les nombres du tableau sont relatifs à la houille préalablement desséchée :

	A.	B.	E.	F.	G.
	gr	gr	gr	gr	gr
Masse de houille brûlée.	0,2218	0,2638	0,2855	0,2230	0,2410
H^2O	0,1293	0,1616	0,0978	0.0931	0,0825
CO^2	0,6450	0,7401	0,7706	0,6155	0,6696
Masse de houille brûlée.	0,3032	0,3045	0,3008	0,3095	0,3030
Volume d'azote	6cc,69	7cc,05	6cc,59	8cc,56	7cc,06
Température	20°,9	22°,7	22°,7	13°,8	22°,4
Pression	759mm.3	756mm,9	760mm	766mm,5	759mm,0
C 0/0	79,35	76,52	73,61	75,27	75,77
H 0/0	6,48	6,80	3,81	4,63	3,80
N 0/0	2,49	2,59	2,48	3,26	2,62

Sauf l'échantillon E qui contient 11,7 0/0 de cendres, les autres échantillons en contiennent de 7 à 8 0/0.

Conclusions. — Il résulte des déterminations précédentes que les divers échantillons de houille des couches profondes de la mine de Kénadza diffèrent surtout des échantillons prélevés dans les couches superficielles par les points suivants : 1° Les houilles des couches profondes analysées renlerment toutes une proportion de cendres plus grande que celles des couches superficielles, la différence dépassant toujours le double et pouvant même atteindre le quadruple (échantillon E) ; 2° alors que la teneur en soufre des couches superficielles n'atteignait qu'environ 1 0/0, celle de l'échantillon A — qui ne contient pourtant qu'environ 7,5 0/0 de cendres — renferme près de 3 0/0 de soufre ; 3° l'azote qui, dans les couches superficielles, n'atteignait qu'un demi 0/0, atteint et dépasse, dans tous les échantillons de houilles profondes analysées 2 1/2 0/0 ; 4° enfin, alors que l'accord de la valeur du pouvoir calorifique déterminé à l'aide de la bombe calorimétrique et de celle calculée à l'aide de la formule de E. Goutal était satisfaisant avec la houille des couches superficielles, cet accord est bien moins satisfaisant en ce qui concerne les couches profondes.

Au sujet du pouvoir calorifique d'un combustible déterminé par combustion dans l'oxygène pur comprimé à 25 atmosphères, il y a lieu de remarquer que ce pouvoir est nécessairement plus grand que celui qu'on peut obtenir par combustion dans un foyer industriel.

ELECTROTITRIMÉTRIE

Conférence faite devant la Société Chimique de France le 9 juin 1922.

Par M. A. LASSIEUR.

Au cours de ces dernières années, les moyens d'investigation physiques ont pris une importance considérable. Toutes les propriétés physiques de la matière ont tour à tour servi de base à des méthodes d'analyse chimique qui ont fait appel à l'indice de réfraction, au point de fusion, à la conductibilité électrique ou thermique, à la susceptibilité magnétique, à la tension superficielle, pour ne citer que les principales. Un grand nombre de mémoires relatifs à ces questions ont été présentés ici même; je rappellerai seulement les travaux de M. Dutoit et de ses collaborateurs, qui ont fait non seulement l'objet de plusieurs notes, mais aussi d'une Conférence devant la Société Chimique, ceux de M. Pascal relatifs à la susceptibilité magnétique, et enfin ceux de M. Dubrisay qui a étudié spécialement des méthodes utilisant les variations de la tension superficielle. Il est un autre facteur physique qui a été utilisé : c'est la différence de potentiel qu'on peut observer entre des électrodes convenablement choisies et des liquides en expérience. Cette différence de potentiel permet l'étude de phénomènes intéressants et est utilisable aussi en analyse chimique de la façon la plus simple et la plus pratique. Le nombre des mémoires relatifs à cette question est énorme, bien peu sont français et je crois qu'il n'est pas inutile d'exposer brièvement le sujet et d'en montrer l'intérêt.

Je traiterai très succinctement deux questions distinctes. La première est celle de la mesure de la concentration d'une solution en ions hydrogène, la seconde est relative à des titrages d'ordre purement chimique.

Concentration d'nne solution en ions hydrogène.

Dans l'eau pure, une certaine proportion des molécules sont dissociées, suivant l'équation :

$$H^2O \rightleftarrows H + OH$$

En désignant par C_{H^2O}, C_H, C_{OH}, les concentrations en molécules-grammes et ions-grammes par litre de H^2O, H et OH, on a :

$$\frac{C_H \times C_{OH}}{C_{H^2O}} = K$$

à une température déterminée.

Lâ fraction des molécules d'eau dissociées est si faible qu'on peut confondre pratiquement la concentration des molécules d'eau non dissociées aveo la concentration totale de l'eau, grandeur évidemment constante. Nous pourrons donc écrire :

$$C_H \times C_{OH} = K \times C_{H^2O} = K'$$

Ici nous devons faire une remarque : il n'est pas facile de saisir ce qu'on doit entendre par concentration de la molécule d'eau. D'une part, les molécules d'eau ne sont pas uniquement des molécules simples, mais des agrégats de molécules et, d'autre part, dans l'expression de la loi d'action de masse, nous n'avons le droit de remplacer les pressions partielles par les concentrations correspondantes, qu'autant qu'on a affaire à un gaz parfait ou à une solution étendue. Ici ce n'est pas le cas, l'eau est le solvant lui-même. Nernst a montré qu'on doit entendre par concentration des molécules d'eau, une grandeur proportionnelle à la tension de la vapeur d'eau, qui est constante pour une température donnée.

Reprenons l'expression :

$$C_H \times C_{OH} = K' \qquad \text{à } 18^\circ \ K' = 10^{-14,14}$$

ce qui signifie qu'à cette température la concentration des ions H et OH a pour valeur 10^{-7}, soit 1/10millions d'ions-gramme par litre. Ce nombre, qui parait bien faible, correspond en réalité à un nombre d'ions énorme.

Nous pouvons admettre qu'une molécule-gramme d'une substance quelconque renferme $6,2 \times 10^{23}$ molécules.

Dans un litre d'eau pure, il y aurait donc :

$$6,2 \times 10^{23} \times 10^{-7} = 62 \times 10^{15}$$

ions hydrogène, soit par millimètre cube 62×10^9 ou 62 milliards d'ions hydrogène et autant d'ions hydroxyle.

Si l'on ajoute à de l'eau pure un acide qui apporte un surcroit d'ions hydrogène, la valeur de C_H augmente. Cette augmentation est fonction non seulement de la quantité d'acide ajoutée, mais aussi de son degré de dissociation, c'est-à-dire de sa force. Un acide peu dissocié comme l'acide acétique augmentera la concentration de l'eau en ions hydrogène beaucoup moins que l'acide chlorhydrique qui est très dissocié. Ainsi la valeur de C_H pour une liqueur acide correspond à ce que nous appelons couramment la force de l'acide, et en est la mesure. Si, au lieu d'un acide, nous employons une base qui, elle, apporte un surcroît d'ions hydroxyle, la concentration en ions H diminue, et cela d'autant plus que la base est plus forte au sens habituel du mot.

Exposant d'hydrogène. — On a l'habitude de substituer à la valeur de la concentration C_H, son logarithme vulgaire, changé de signe, qui prend le nom d'exposant d'hydrogène. Ainsi à 18° on a, pour l'eau pure :

$$C_H = 10^{-7,07}$$
$$P_H = 7,07$$
(valeur de Sörensen)

Ce sont ces exposants d'hydrogène qui, aujourd'hui, caractérisent la réaction d'un milieu. Il est bon de se familiariser avec eux et de connaître leur valeur pour les différents degrés d'acidité ou de basicité.

Le tableau suivant fixera les idées à cet égard :

	P_H
Acide chlorhydrique N	0,10
— N/10	1,07
— N/100	2,02
— N/1000	3,01
Acide acétique N	2,36
— N/10	2,86
— N/1000	3,86
Soude N	14,05
— N/10	13,07
— N/1000	11,13

Ces valeurs correspondent à une température de 18° et varient un peu avec la température. Ainsi pour la neutralité on a les valeurs suivantes :

15°	7,10
18°	7,07
40°	6,71

La détermination de l'exposant d'hydrogène a fait l'objet de très nombreux travaux. Avant d'indiquer les méthodes qui permettent d'en fixer la valeur, nous dirons quels sont les services qu'on en peut attendre.

Jusqu'ici la connaissance de la valeur de P_H a surtout intéressé les biologistes. L'action des levures, des diastases, est fortement dépendante de la réaction du milieu, et, à cet égard, la mesure acidimétrique ou alcalimétrique est tout à fait insuffisante, car ce qui influe ce n'est pas la concentration des molécules acides présentes, mais bien la concentration des ions hydrogène, ce qui est entièrement différent.

L'exemple suivant, emprunté à Michaelis, mettra ce point en relief :

Constituons les 3 solutions qui, par titrage alcalimétrique en présence de phtaléine, donnent les résultats suivants :

	Solutions		cc. de soude N par litre pour atteindre la neutralité de la phtaléine.
I.	Phosphate monosodique.	N/1000	1
	— disodique....	N/100	
II.	— monosodique.	N/100	10
	— disodique....	N/10	
III.	— monosodique.	N/100	10
	— disodique....	N/100	

Les solutions I et II ont la même action sur la digestion par la trypsine, au contraire la solution III a une action bien différente de celle de la solution II, ce qui ne concorde nullement avec le résultat de la mesure acidimétrique.

Si maintenant nous envisageons les concentrations en ions hydrogène de ces 3 solutions nous obtenons pour :

I..... $2,10^{-8}$
II..... $2,10^{-8}$
III..... $2,10^{-7}$

ce qui concorde parfaitement avec l'observation, les deux liqueurs I et II ayant même action, la solution III ayant un effet différent.

Cet exemple n'est pas isolé et l'influence de la concentration des ions hydrogène sur les phénomènes biologiques est telle qu'elle a dû être sérieusement prise en considération et que des méthodes de mesure ont dû être élaborées pour sa détermination.

La chimie a beaucoup moins utilisé ces données, mais il est certain qu'elle y aura recours de plus en plus. L'acidité des sols semble jouer un grand rôle dans les phénomènes de la végétation

et il est bon d'en connaître la valeur pour pouvoir judicieusement la modifier par des amendements appropriés. La détermination de l'exposant d'hydrogène de la terre a déjà fait l'objet d'un grand nombre de travaux, surtout redevables aux chimistes américains. Il n'est pas encore possible de se prononcer définitivement sur les conclusions à en tirer, mais la question paraît d'importance. En France, certains agronomes ont recours à la connaissance de l'exposant d'hydrogène du sol et semblent attacher à cette mesure une réelle importance.

Certains problèmes d'ordre purement chimique ont été étudiés à l'aide de cette donnée. Nous savons que le sulfure de zinc qu'on précipite en milieu acide filtre plus ou moins facilement; des recettes purement empiriques sont données pour réaliser l'opération dans les meilleures conditions. H. A. Fales et G. V. Wan ont étudié méthodiquement le problème et ont montré que la solution devait présenter un exposant d'hydrogène compris entre 2 et 3 pour fournir un sulfure de zinc facile à filtrer et à laver. On saisit l'intérêt de pareilles études qui substituent à des recettes empiriques péniblement élaborées, des procédés véritablement scientifiques, basés sur la mesure d'une grandeur. On a pu aussi déceler de très faibles quantités d'acides minéraux en présence d'acides organiques, mesurer de façon simple l'attaque des verres par l'eau, sans parler des études de chimie pure, celles portant sur l'hydrolyse de certains sels complexes, par exemple.

Ainsi donc, cette mesure de la réaction des milieux attire l'attention et nous devons nous familiariser avec elle.

Méthodes de mesure.

La méthode la plus ancienne est celle basée sur l'inversion du sucre de canne, elle est due à Albin Hoffmann qui l'a établie à l'instigation d'Ostwald. Elle repose sur le fait que le saccharose en solution étendue est hydrolysé avec une vitesse proportionnelle à la concentration du liquide en ions H.

Une autre méthode due au même auteur repose sur la vitesse de saponification de l'acétate de méthyle, qui, elle aussi, est proportionnelle à la concentration en ions H.

Kœlichen a utilisé un autre procédé basé sur la transformation de l'alcool diacétonique en acétone :

$$CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}C(CH)\begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \end{cases} = 2CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3$$

Cette transformation se produit spontanément et est accélérée par la présence des ions hydroxyle proportionnellement à leur concentration.

La réaction a lieu avec une grande augmentation du volume, dont la variation peut servir de base à la mesure.

Enfin G. Bredig et W. Frankel ont mis à profit le dédoublement de l'éther diazoacétique observé par Curtius :

$$N^2{=}CH\text{-}COOC^2H^5 + H^2O = N^2 + CH^2OH\text{-}COOC^2H^5$$

Cette réaction est catalysée par les ions H, la vitesse étant proportionnelle à la concentration de ceux-ci. On peut donc, par un procédé gazométrique, estimer la concentration du liquide en ions H.

Toutes ces méthodes sont assez simples et néanmoins elles ne sont pas entrées dans la pratique courante. On peut leur faire deux reproches :

1° Elles ne peuvent, sauf la dernière, être employées que pour des concentrations assez fortes en ions H ou en ions OH, ce qui n'est souvent pas le cas dans la pratique, spécialement dans les études biologiques;

2° Si elles fournissent de bons résultats dans le cas de solutions simples, il n'en va plus de même quand on a affaire à des liquides complexes, renfermant des sels en nombre plus ou moins grand. On obtient alors des valeurs tout à fait mauvaises; même la méthode à l'éther diazoacétique, qui est peut-être la meilleure, ne peut être employée en présence de doses assez faibles d'ions Cl et SO^4, circonstance assez fréquente.

Il reste deux méthodes pour déterminer l'exposant d'hydrogène d'une solution, ce sont celles qui sont utilisées couramment :

1° La méthode colorimétrique;

2° La méthode électrométrique.

Méthode colorimétrique.

Cette méthode a été exposée avec détails par M. Auger dans les Conférences qu'il a faites ici-même l'an dernier et j'aurai peu de chose à en dire. On sait que certaines substances présentent des changements de coloration liés à la concentration des ions hydrogène de la solution. En général, ces substances présentent : 1° une couleur déterminée correspondant à une certaine concentration en ions hydrogène; au-dessous de cette concentration la teinte reste fixe, c'est le virage alcalin; 2° une autre couleur déterminée

correspondant à une concentration plus élevée en ions H et restant fixe pour des concentrations supérieures, c'est le virage acide.

Entre ces deux couleurs extrêmes caractérisant deux valeurs de P_H plus ou moins différentes, on peut observer toute une série de teintes dites sensibles, chacune correspondant à une valeur déterminée de P_H. On saisit le principe de la méthode qui consiste à ajouter au liquide étudié une certaine quantité d'indicateur et à comparer la teinte obtenue à une gamme préparée à partir de solutions dont les exposants d'hydrogène sont connus.

Cette méthode présente le grand avantage de la simplicité, pas d'appareil coûteux, manipulation aisée et rapide. En revanche, elle n'est pas sans sérieux inconvénients qui en limitent les emplois. Tout d'abord elle n'est guère applicable qu'aux liquides incolores. On a bien proposé certaines modifications permettant d'utiliser des liqueurs colorées, mais dans ce cas, le procédé manque tout à fait de sensibilité.

En second lieu la méthode ne présente aucune garantie *a priori*. On peut l'utiliser avec grand avantage dans de nombreux cas, à la condition de s'être assuré par la méthode électrométrique de la validité du procédé dans le cas envisagé, mais la nature de la solution, indépendamment de toute intervention des ions H, joue un rôle qui peut être important et amener des erreurs inadmissibles. On ne peut donc, de prime abord, accorder toute confiance à cette méthode, elle doit toujours être soumise à un contrôle chaque fois qu'on opère sur un milieu de nature différente.

En dernier lieu il faut bien savoir ce qu'on peut attendre de la sensibilité de cette méthode. Chaque indicateur présente une zone sensible entre le virage acide et le virage basique. Aux alentours des deux virages, la teinte est insuffisamment sensible, c'est-à-dire que ses variations sont très faibles pour des différences notables de P_H. Il n'y a qu'une zone assez étroite, éloignée des deux virages, qui soit effectivement utilisable.

Le nombre des indicateurs proposé est énorme. Sörensen en a étudié un très grand nombre qui, il faut le reconnaître, sont souvent médiocres. Au cours de ces dernières années, Clark et Lubs ont préparé une gamme d'indicateurs qui, pour l'instant, représentent ce que nous possédons de mieux. Ils permettent de bonnes déterminations, surtout au voisinage de la neutralité, mais pour les liqueurs notablement acides de l'ordre de l'acide chlorhydrique N/1000, ou basiques de l'ordre de NaOH N/1000, nous sommes un peu démunis. Pour les travaux biologiques, l'intervalle compris entre HCl N/1000 et NaOH N/1000 est suffisant,

mais pour les études chimiques, il n'en va pas de même, et on peut souhaiter de voir quelques nouveaux indicateurs, mis à notre disposition, avec une sensibilité suffisante. Cette observation doit être faite, car il existe déjà des indicateurs pour les liquides très acides, ou très alcalins, mais ils sont assez mauvais comparés à ceux de Clark et Lubs.

Méthode électrométrique.

La méthode électrométrique a pour base la formule de Nernst qui exprime la différence de potentiel entre une électrode métallique et le liquide dans lequel plonge cette électrode. Cette formule est la suivante :

$$E = R/F\ T\ L\ P/p \text{ volt}$$

R, constante des gaz;
F, 96540 coulombs;
T, température absolue;
L, base des logarithmes népériens;
P, constante caractéristique du métal de l'électrode ou tension électrolytique de dissolution du métal, p pression osmotique de l'ion qui dans la solution correspond au métal de l'électrode.

En effectuant le calcul des constantes, l'expression devient :

$$E = 0{,}0001983\ T \log P/p \text{ volt}$$

Dans le cas présent, les ions en solution qui nous intéressent sont les ions H et l'électrode est une lame d'hydrogène qu'on peut réaliser pratiquement en saturant d'hydrogène une lame de platine platiné. Cet ensemble se comporte exactement comme une électrode d'hydrogène.

Pour mesurer E nous devrons comparer l'électrode constituée par la lame de platine et le liquide dans lequel elle baigne à une électrode connue. La plus simple, tout au moins en théorie, est une électrode normale en ions H, on prend pour la réaliser HCl 1,25 N (à cause de la dissociation incomplète de HCl).

On constitue alors une pile formée de l'électrode à mesurer et de l'électrode normale reliées par la solution d'un sel neutre.

Dans une semblable pile, la force électromotrice est due exclusivement à la différence de concentration des ions hydrogène, dans les 2 compartiments c'est une pile de concentration.

Nous avons eu pour l'électrode à mesurer l'expression :

$$E = 0{,}0001983\ T \log P/p \text{ volt}$$

pour l'électrode normale on aura l'expression analogue :

$$E' = 0{,}0001983 \log P/p_0 \text{ volt}$$

et la force électromotrice résultante :

$$E - E' = 0{,}0001983\ T \log \frac{Pp_0}{Pp} \text{ volt}$$

nous pouvons remplacer les pressions osmotiques p_0 et p par les concentrations correspondantes des ions hydrogène et écrire :

$$E - E' = 0{,}0001983\ T \log \frac{C_0}{C}$$

et comme : $C_0 = 1$

$$E - E' = 0{,}0001983\ T \log 1/C$$

$$= -0{,}0001983\ T \log C$$

$$\log C = \frac{-(E - E')}{0{,}0001983\ T} = \frac{-e}{0{,}0001983\ T}$$

$$P_H = e/0{,}0001983\ T$$

L'exposant d'hydrogène s'exprime donc simplement en fonction de la différence de potentiel aux bornes de la pile dont nous venons de parler.

En pratique on renonce à l'emploi de l'électrode d'hydrogène normale comme électrode de comparaison. Avec une électrode aussi acide une complication se présente. Il existe un potentiel dit de diffusion, non négligeable, au contact de l'acide chlorhydrique 1,25 N et de la liqueur de liaison, généralement une solution de chlorure de potassium.

On peut employer une électrode moins acide, N/1000 par exemple, ou de préférence une électrode au calomel, d'un usage commode et d'une grande fixité. Dans ce cas, la formule subit une modification portant sur la valeur de E'.

Méthode de mesure.

La détermination de P_H revient donc à déterminer la différence de potentiel aux bornes d'une pile.

Constitution de la pile. — La pile que nous devons réaliser comprend l'électrode d'hydrogène et l'électrode au calomel reliées par la solution d'un sel neutre. Je n'insisterai pas sur l'électrode au calomel qui est bien connue. Les électrodes d'hydrogène sont très nombreuses, chaque opérateur ayant une préférence spéciale.

Nous employons généralement l'électrode de Sörensen (*fig.* 1) qui nous donne toute satisfaction. C'est un petit flacon A dont le bouchon rodé laisse passer le fil de platine supportant la lame de platine platiné qui doit être saturée d'hydrogène. Deux petits laveurs B, C permettent de remplir l'électrode d'hydrogène et de la maintenir étanche, enfin un siphon D portant un robinet E réunit l'électrode à la liaison. La lame de platine après avoir été dégraissée est platinée à la manière habituelle par électrolyse du chlorure de platine en présence d'un peu d'acétate de plomb, puis saturée d'hydrogène par électrolyse d'eau sulfurique en l'employant comme cathode. Pour expérimenter un liquide on en remplit à

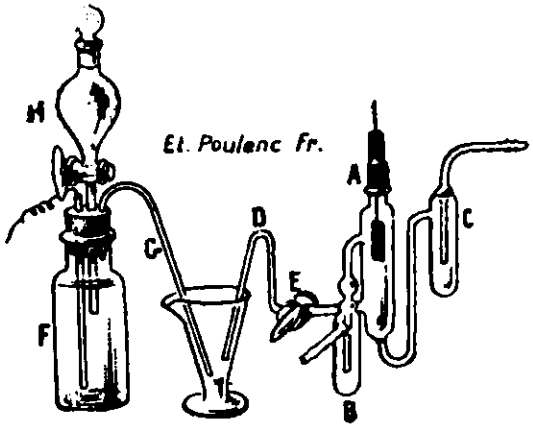


Fig. 1.

moitié le petit flacon et les 2 laveurs, puis on fait passer dans l'appareil un courant d'hydrogène purifié. Cette opération réalisée il ne reste plus qu'à réunir par l'intermédiaire des tubes de jonction, l'électrode d'hydrogène et l'électrode au calomel avec uu petit vase garni d'une solution de chlorure de potassium.

Mesure de la différence de potentiel aux bornes de la pile.

C'est une opération relativement très simple qu'on effectue par la méthode de compensation de Poggendorf, sur laquelle nous n'insisterons pas. Cette méthode telle qu'elle est généralement appliquée pour le travail qui nous occupe présente de sérieux inconvénients :

1° Elle fait usage d'une pile étalon, pile Weston le plus souvent, qu'une fausse manœuvre peut détériorer sans que l'opérateur en soit averti ;

2° On utilise comme instrument de zéro, l'électromètre capil-

laire. Cet instrument très simple, extrêmement remarquable, est d'un usage très délicat, tout au moins dans ses formes sensibles. Une expérience déjà longue nous fait penser qu'il convient mal à un laboratoire de chimie.

Nous avons cherché, M. Kling et moi, le moyen de rendre la mesure facile et tout à fait technique. Dans cette idée, nous avons

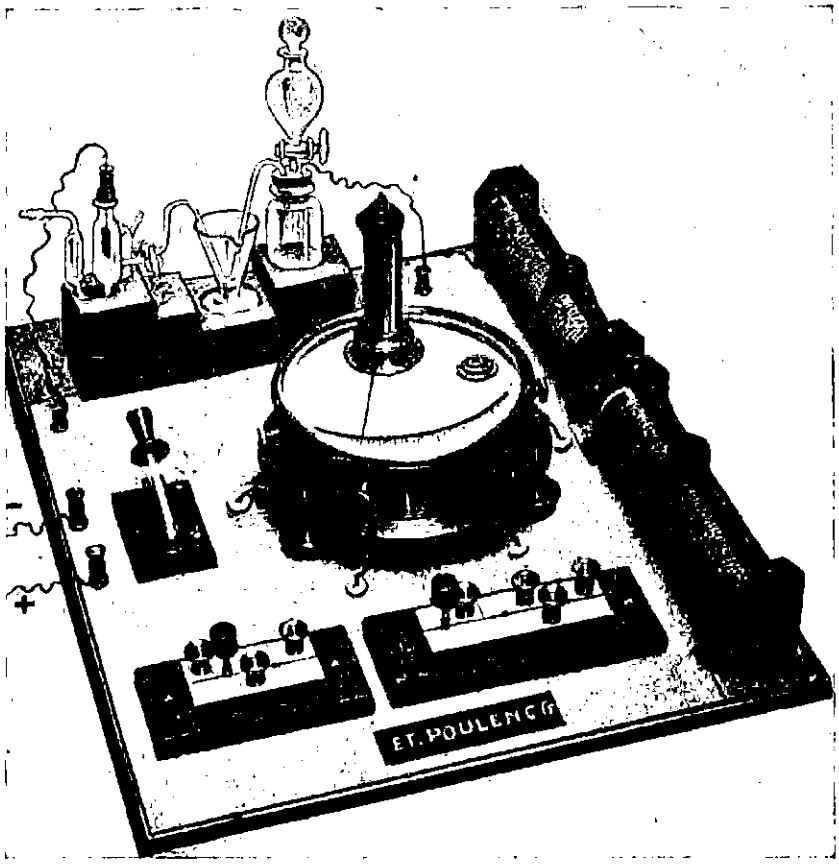


Fig. 2.

fait réaliser, par les Établissements Poulenc, un appareil robuste pouvant être mis entre les mains du manipulateur le moins averti. La figure 2 représente une vue d'ensemble de l'appareil.

Le principe de l'instrument est celui qui a déjà été mis à profit par Sand, dans l'électrolyse par potentiels gradués.

Il consiste essentiellement à opposer à la pile à hydrogène une différence de potentiol égale et contraire dont on détermine ultérieurement la valeur.

Un accumulateur A (*fig.* 3) débite sur la totalité des résistances (rhéostats ordinaires) B et C; B présente une résistance d'environ 195 ohms, C de 5 ohms. La pile à hydrogène P est reliée aux

curseurs des 2 rhéostats et à un millivoltmètre, comme l'indique la figure .

Le commutateur K étant en position 1, par la manœuvre des curseurs des 2 rhéostats on amène le millivoltmètre au zéro, ce qui indique que la différence de potentiel aux bornes de la pile est égale à celle existant entre les curseurs F et E.

A ce moment on manœuvre le commutateur K (position 2) de façon à relier le millivoltmètre aux curseurs F et E pour obtenir par une lecture directe, la différence de potentiel cherchée.

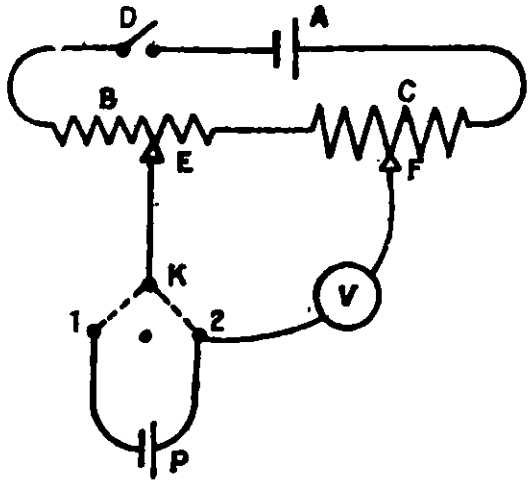


Fig. 3.

Ces quelques opérations sont très simples et sont effectuées avec la plus grande rapidité, une minute suffisant à faire la mesure électrique.

En possession de la différence de potentiel aux bornes de la pile, le calcul simple que nous avons indiqué fournit immédiatement la mesure de P_H. Par ce procédé on obtient l'exposant d'hydrogène d'une solution avec une approximation d'environ 2 unités de la seconde décimale, exactitude suffisante et très supérieure à celle de la méthode colorimétrique pour laquelle l'indécision porte souvent sur 1 et même 2 unités de la première décimale.

La méthode électrométrique est en défaut dans certains cas :

1° Quand la solution renferme de l'acide carbonique libre ou des bicarbonates, on observe alors des variations continuelles de la force électromotrice, par suite du déplacement de l'acide carbonique par l'hydrogène;

2° Quand une réaction d'hydrogénation peut se produire sous l'action catalysante du noir de platine, c'est le cas notamment pour les solutions renfermant des sels ferriques.

Je dois ajouter que l'électrode de Sörensen, très commode d'une manière générale, est en défaut dans le cas d'une solution de faible conductibilité, l'eau par exemple ; la grande résistance de la pile due surtout au siphon de liaison, rend la mesure peu sensible. De bons résultats seront obtenus en substituant à l'électrode de Sörensen, une électrode moins résistante, celle d'Hildebrandt, par exemple.

Jusqu'à maintenant la mesure électrométrique était impossible dans les cas que nous venons d'indiquer ; un très intéressant travail d'Einar Biilmann, vient de combler cette lacune. On sait que l'hydroquinone se transforme aisément en quinone et qu'inversement celle-ci peut par réduction reproduire l'hydroquinone. On pouvait supposer la réaction réversible et écrire :

$$(1) \qquad C^6H^6O^2 \rightleftarrows C^6H^4O^2 + H^2$$

La quinhydrone présente des solutions aqueuses fortement dissociées, dans lesquelles on trouve précisément de la quinone et de l'hydroquinone en proportions équimoléculaires. On voit que dans de telles solutions, existe une pression d'hydrogène correspondant à une concentration :

$$C_H = K \frac{(C^6H^6O^2)}{(C^6H^4O^2)}$$

Il a été établi que cette concentration est une constante ρ indépendante dans une large mesure de l'acidité du milieu. Cette circonstance a permis d'utiliser la quinhydrone pour l'établissement d'une électrode particulièrement simple, constituée par un fil de platine poli plongeant dans une solution de quinhydrone saturée ou non.

L'ensemble fil de platine, solution de quinhydrone, joue le même rôle que la lame de platine saturée d'hydrogène dans l'électrode ordinaire.

Pratiquement on opère ainsi :

La liqueur à examiner, additionnée d'une petite quantité de quinhydrone, est placée dans un petit flacon muni d'un siphon de liaison. On plonge un fil de platine dans la liqueur, et, pour le reste, la mesure est identique à celle exécutée au moyen de l'électrode d'hydrogène ordinaire. Il va sans dire que pour le calcul on devra faire usage d'une formule analogue à celle que nous avons employée, avec des coefficients différents, la pression d'hydrogène de l'électrode à la quinhydrone étant toute différente de celle que l'on emploie à l'ordinaire.

Je limiterai ici cet exposé sommaire qui aura atteint son but, s'il attire l'attention des chimistes sur une méthode pouvant leur rendre de sérieux services chaque fois que la réaction du milieu joue un rôle dans les phénomènes qu'ils étudient.

Titrages électrométriques.

Je dirai seulement quelques mots de cette question, non qu'elle ne présente qu'un faible intérêt, mais pour ne pas abuser, Messieurs, de votre attention.

Vous connaissez le principe commun à tous les titrages physico-chimiques : on suit la variation d'une propriété convenablement choisie, qui subit un brusque changement au moment du terme de la réaction. Ce changement, analogue au virage d'un indicateur, ne saurait généralement être saisi d'une manière directe. S'il s'agit d'un titrage volumétrique, on ajoute au liquide à titrer des quantités connues de la liqueur convenable et après chaque addition on mesure la grandeur physique dont on suit les variations. Une courbe tracée en portant en abscisses, par exemple, les volumes de liqueur titrée et en ordonnées les valeurs de la grandeur physique, présente un point d'inflexion qui marque le terme de la réaction. Cette manière de procéder qui donne souvent de bons résultats n'est pas très pratique quand il s'agit de dosages nombreux à effectuer en série. Il faut d'abord effectuer judicieusement les additions de réactif pour pouvoir tracer une bonne courbe, ce résultat n'est pas toujours atteint dans un premier essai, en outre la nécessité de tracer une courbe correspond à une perte de temps, à une incommodité certaine.

Les titrages électrométriques procèdent depuis assez longtemps comme je viens de l'indiquer et si la méthode n'avait pas subi d'amélioration, je n'insisterais pas. Dans ces toutes dernières années, la méthode a bénéficié de perfectionnements tout à fait remarquables. Dans le cas présent, la grandeur physique variable est la différence de potentiel entre une ou plusieurs électrodes et le liquide étudié. On a pu, en plongeant dans le liquide à titrer 2 électrodes convenables reliées à un millivoltmètre, saisir la fin de l'opération sans établir de courbe, ni faire aucun calcul. On observe simplement la marche de l'aiguille du millivoltmètre en fonction des additions de réactif. La fin du titrage est indiquée dans de nombreux cas, soit par le retour de l'aiguille au zéro, soit par un brusque changement dans l'allure de son mouvement.

Sans insister davantage, je dirai qu'on a pu ainsi doser le zinc, le plomb, le chrome, le cuivre, le manganèse, le vanadium, l'acide hypochloreux et l'arsenic sous ses 2 états d'oxydation.

On ne saurait trop attirer l'attention des chimistes sur un procédé déjà excellent dans de nombreux cas et qui peut sans doute être étendu, dans de telles conditions de simplicité qu'il constitue non plus seulement une délicate méthode de recherche, mais un procédé technique plus simple que ceux actuellement en usage.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 28 JUILLET 1922

Présidence de M. ANDRÉ, *ancien président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre non résidant :

M. André Maurice DERVILLIERS, ingénieur-chimiste à la Société des recherches et perfectionnements industriels, 20, rue Carnot, à Versailles.

Sont proposés pour être membres non résidants :

M. Jean CAZIN, ingénieur chimiste, 15, quai de Serbie, à Lyon ;

M. Jean COLONGE, ingénieur chimiste, 10, route de Riottier, à Villefranche-sur-Saône (Rhône) ;

présentés par MM. V. GRIGNARD et P. JOB.

M. Auguste FOIX, maître de Conférences à la Faculté des Sciences, 1, rue Généraux-Morris, à Alger, présenté par MM. J.-A. MULLER et MARQUIS ;

M. le Dr Adriano OSTROGOVICH, professeur de chimie générale à l'Institut de chimie de l'Université de Cluj (Roumanie) ;

M. Georghe SPACU, professeur de chimie analytique à l'Université de Cluj ;

M. Dan RADULESCU, professeur de chimie organique à l'Université de Cluj ;

présentés par MM. FOURNEAU et TIFFENEAU ;

M. le Dr Stephan NAMYLOWSKI, assistant à l'Université de Poznan (Pologne), Gwarua 8 ;

M, Miecislas KALOUS, assistant à l'Ecole polytechnique de Léopol (Pologne) ;

M. Waclaw STANKIEWICZ, directeur de fabrique, Piezkna 64 m. 8 à Varsovie;

M. Stanislas PLESNIEWICZ, assistant à l'Ecole Polytechnique, Institut de chimie encyclopédique, Hoza 19 m. 9 à Varsovie;

M. Stephan OBARSKI, assistant de chimie organique à l'Université, Skatdowa 12, à Poznan (Pologne);

M. Jean GRABOWSKI, chef du Laboratoire de chimie agricole de de l'Institut national d'Economie rurale, à Pulawy (Pologne);

présentés par la Société chimique de Pologne.

M. Carlos THEYE, professeur à l'Université de la Havane, calle 19 n° 283 à Cuba, présenté par MM. MOUREU et DUFRAISSE.

Les plis cachetés suivants ont été déposés :

N° 317, par M. GORIS, à la date du 26 mai 1922;

N° 318, par M. GAULT, à la date du 1er juillet 1922 ;

N° 319, par MM. GAULT et EHRMANN, à la date du 1er juillet 1922;

N° 320, par M. Eugène SAUVAGE, à la date du 27 juillet 1922;

N° 321, par M. CHARONNAT, à la date du 27 juillet 1922 ;

Nos 322 et 323, par M. Amand VALEUR, à la date du 28 juillet 1922 ;

N° 324, par MM. Charles MOUREU et Ch. DUFRAISSE, à la date du 28 juillet 1922.

La Chambre syndicale de l'industrie et du commerce de la Fécule en France informe la Société chimique qu'elle a décidé d'offrir un prix de trois mille francs en espèces à l'inventeur d'un appareil ou d'un procédé pratique qui permettrait de reconnaître d'une façon rapide et précise la teneur exacte en fécule des tubercules de pommes de terre.

Les propositions devront être adressées à M. P. JOUSLAIN, 67, rue de Rochechouart, à Paris, 9e.

Le Secrétaire de la Commission de la « Fondation Van't Hoff » a envoyé la communication suivante :

Conformément au statut de la « Fondation Van't Hoff », créée le 28 juin 1913, les renseignements suivants sont portés à la connaissance du public.

Cette fondation, établie à Amsterdam et gérée par l'Académie royale des Sciences, a pour but d'allouer tous les ans, avant le 1er mars, sur les revenus de son capital, des subventions aux travailleurs dans le domaine de la chimie pure et appliquée. Ceux qui

désirent concourir pour une subvention sont priés d'adresser leur demande à la Commission chargée de classer les demandes et d'accorder les subventions.

Cette Commission est actuellement composée comme suit : A. F. Holleman, président: S. Hoogewerff ; H. Smits ; J. P. Wibaut, secrétaire. Elle peut s'adjoindre, pour la durée d'une année, encore d'autres membres, pour l'aider dans l'appréciation des demandes.

Les noms de ceux à qui une subvention sera accordée seront publiés. Ils sont priés de présenter quelques exemplaires de leur travail à la Commission. Pour le reste ils sont absolument libres de choisir le mode et le lieu de la publication de leurs recherches, pourvu qu'il soit mentionné qu'elles ont été faites avec le secours de la « Fondation Van't Hoff ».

Les sommes disponibles en 1923 sont d'environ mille deux cents florins. Les demandes devront être adressées sous pli recommandé, à : Het Bestuur der Koninklijke Akademie van Wetenschappen ; bestemd voor de Commissie van het « Van't Hoff-fonds », Trippenhuis, Kloveniersburgwal, Amsterdam ; elles devront être reçues avant le 1er novembre 1922. La commission tient à être renseignée à fond sur les titres que le demandeur peut faire valoir à une subvention et sur le but auquel celle-ci est destinée ; le montant de la somme demandée devra être indiqué formellement.

Pour la Commission de la « Fondation Van't Hoff »,

A. F. Holleman, Président.

J. P. Wibaut, Secrétaire.

M. Charles Moureu résume devant la Société les travaux de la Conférence internationale de la chimie pure et appliquée, tenue à Lyon du 27 juin au 1er juillet 1922. Un exposé détaillé de ces travaux paraîtra dans le *Bulletin*.

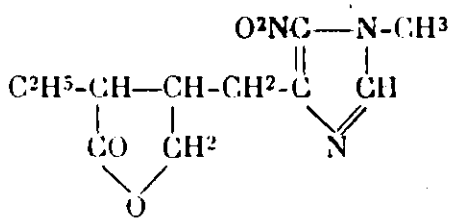
Recherches dans la série de la pilocarpine.

MM. Max et Michel Polonovski ont entrepris un ensemble de nouvelles recherches dans la *série de la pilocarpine* ayant surtout pour but d'apporter quelque lumière sur la nature de l'isomérie de la pilocarpine et de l'isopilocarpine.

Dans une première partie, ils exposent les résultats d'une étude

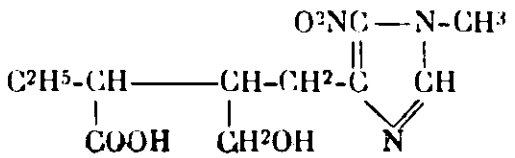
sur les dérivés nitrés de ces alcaloïdes, commencée par M. Max Polonovski en 1897 et jusqu'alors demeurée inachevée.

Par l'action de SO^4H^2 concentré sur le nitrate de pilocarpine et d'isopilocarpine ils ont obtenu la nitro-5-pilocarpine :



et la nitro-5-isopilocarpine; corps bien cristallisés — de réaction neutre — donnant avec les alcalis dilués, par délactonisation, les sels des acides nitropilocarpique et nitroisopilocarpique.

L'acide nitropilocarpique :



moins soluble dans l'eau que son isomère a pu être isolé à l'état cristallisé.

Les agents réducteurs attaquent très facilement ces dérivés nitrés avec élimination d'une molécule de NH^3, mais le produit de la réaction ne fournit pas d'amine cristallisée bien définie.

Les auteurs ont étudié d'une façon particulièrement approfondie l'action des alcalis concentrés sur ces produits nitrés.

Grâce à la nature éminemment électro-négative du groupement NO^2, la stabilité du cycle imidazol se trouve profondément ébranlée, et ces corps se prêtent, à l'encontre de la pilocarpine, à une désintégration facile, dont on peut suivre toutes les phases et déterminer tous les fragments. Ils ont constaté que, sous l'action hydrolysante de l'alcali, la nitropilocarpine et l'isonitropilocarpine, libèrent tout d'abord, presque instantanément et intégralement, le $N\text{-}CH^3$ sous forme de $NH^2.CH^3$; le groupement $\overset{|}{\underset{\underset{N}{\|}}{CH}}$ se détache graduellement en partie comme HCN et en partie par hydrolyse comme $H.CONH^2$ (formamide), qui, se saponifiant à leur tour, donnent NH^3 et H.COOH. Le C portant le NO^2 est brûlé en majeure partie sous forme de CO^2, tandis que le NO^2 lui-même sert à oxyder la chaîne grasse en acide homopilo-

pique $C^8H^{12}O^4$ et acide pilopique $C^7H^{10}O^4$, qu'ils ont pu identifier par leurs amides respectives étudiées par Pinner et Jowett.

Le schéma de la dégradation est représenté par les équations :

$$\underset{\text{Nitropilocarpine.}}{C^{11}H^{15}O^2N^2NO^2} + 5H^2O = \underset{\text{Ac. homopilopique.}}{C^8H^{12}O^4}$$

$$+ NH^3 + NH^2CH^3 + HCO^2H + \underset{\underset{NO^2}{|}}{CH^2OH} \rightarrow CO^2 \text{ et } CO, N^2O, NH^2OH$$

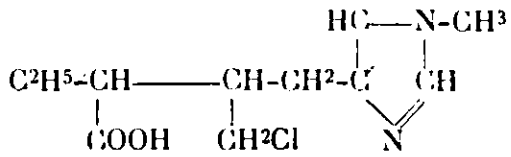
$$\underset{\text{Nitropilocarpine.}}{C^{11}H^{15}O^2N^2NO^2} + 5H^2O = \underset{\text{Ac. pilopique.}}{C^7H^{10}O^4}$$

$$+ NH^3 + NH^2CH^3 + HCO^2H + \underset{\underset{CH^2NO^2}{|}}{CH^2OH}$$

Ils n'ont pu mettre en évidence aucune différence notable entre la marche de la dégradation de la nitropilocarpine et celle de son isomère. Ils retrouvent dans les deux cas les mêmes produits de décomposition et en proportions sensiblement identiques, sauf pour le rapport des acides en C^8 et en C^7 qui paraît varier, autant qu'on peut en juger d'après les quantités respectives des amides obtenues.

Dans la désintégration de la nitropilocarpine, l'acide homopilopique parait se former en majeure partie, tandis que c'est l'inverse qu'on observe avec la nitroisopilocarpine.

Dans une deuxième partie, les auteurs étudient les éthers chlorés de la pilocarpine et de l'isopilocarpine :



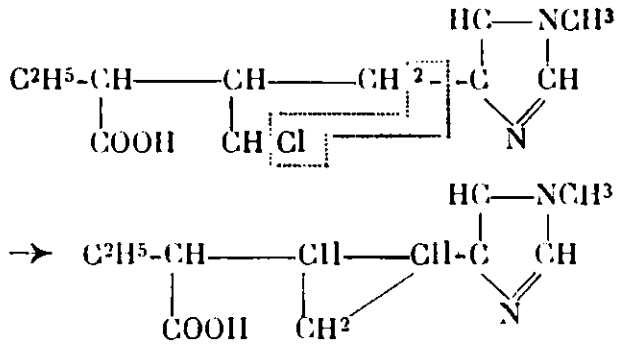
obtenus par éthérification de ces bases à l'aide de l'alcool et de HCl gazeux. Ils ont préparé ainsi les éthers méthyliques et éthyliques, bases très fortes donnant avec les acides des sels neutres bien cristallisés. Ces corps manifestent une tendance marquée à éliminer leur halogène, soit pour régénérer la lactone primitive, soit si on travaille en l'absence de H^2O pour donner naissance à de nouvelles bases d'où la fonction lactone a complètement disparu.

Traités par l'éthylate de sodium, les éthers γ chlorés de la pilo-

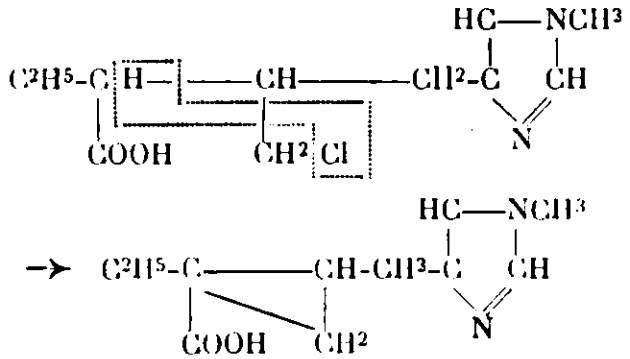
carpine éliminent HCl pour donner naissance à 2 éthers dichlorés isomères qui, par saponification, conduisent à deux acides isomères α et β anhydropilocarpiques, de même composition centésimale $C^{11}H^{16}N^2O^3$ que la pilocarpine elle-même, mais qui en diffèrent radicalement par toutes leurs propriétés.

Les éthers γ chlorés de l'isopilocarpine conduisent aux mêmes éthers dichlorés et aux mêmes acides.

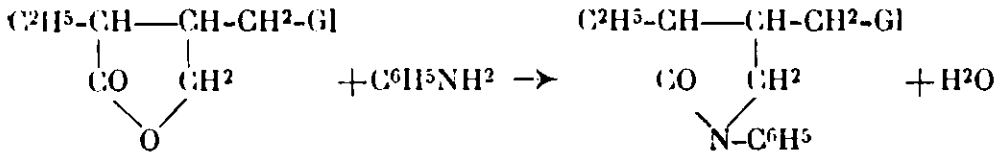
Les auteurs attribuent à ces nouveaux composés les formules développées triméthyléniques suivantes :



et



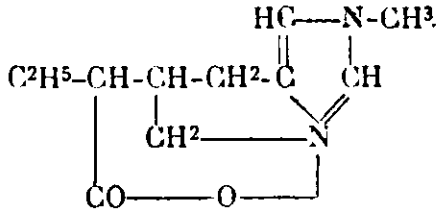
Ils décrivent également un produit de condensation de la pilocarpine et de l'aniline, obtenu en faisant agir à 210° cette dernière sur le chlorhydrate de pilocarpine. De réaction neutre, donnant avec les acides des sels bien cristallisés, l'*isopilocarpinanile* est un dérivé de la pyrrolidone, formé d'après le schéma :



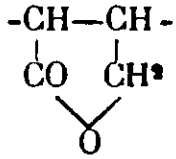
Par nitration on obtient un dérivé ou le groupement NO^2 est entré dans le noyau phénylique.

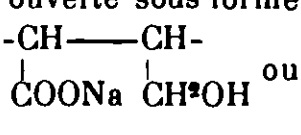
Ils étudient, dans *une quatrième partie, la métapilocarpine* de

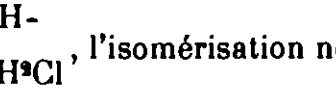
Pinner, obtenue par la fusion prolongée à 235° du chlorhydrate de pilocarpine, et font ressortir que dans ce corps, qui n'a plus de caractère alcalin, la fonction lactonique n'existe plus et que la fonction acide du COOH libéré s'y trouve bétaïnisé par le groupement basique de la glyoxaline. Ils lui assignent comme probable la formule développée :



Ils soumettent ensuite à un examen critique toutes les anciennes hypothèses formulées au sujet de l'*isomérie de la pilocarpine et de l'isopilocarpine*; s'appuyant sur les nouvelles données provenant de toutes leurs recherches, ils rejettent l'hypothèse défendue par Pinner d'après laquelle l'isomérie dépendrait de la position du groupe CH^3 dans les deux azotes de la glyoxaline et combattent en général toutes les isomères de position.

L'action catalytique isomérisante de C^2H^5ONa, étudiée particulièrement dans la *dernière partie*, leur a montré que l'isomérisation ne se produit à froid que lorsque la fonction lactone 

est encore intacte, et que dès que celle-ci est ouverte sous forme de sels ou d'éthers de l'acide pilocarpique 

ou 

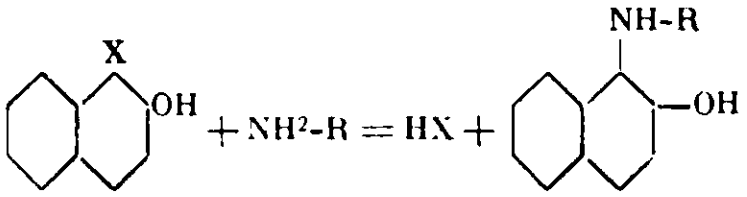
, l'isomérisation ne se fait plus dans les mêmes conditions. Ces expériences mettent en évidence la parfaite analogie de ce problème avec l'isomérie bien connue de l'hyosciamine et de l'atropine et leur permettent de conclure à une stéréoisomérie optique dont l'angle fonctionnel est le carbone asymétrique portant la fonction alcoolique.

Sur une nouvelle classe d'oxyarylnaphtylamines.

M. Wahl, au nom de M. R. Lantz et au sien, communique une méthode de préparation des oxy-2-arylnaphtylamines-1, encore inconnues.

Tandis que les halogéno-α-naphtols réagissent avec les amines primaires pour donner lieu à des réactions complexes, les auteurs ont trouvé que les dérivés correspondants du β-naphtol donnent lieu à des réactions très simples et régulières.

D'une manière générale le schéma suivant :



représente la réaction. Il suffit de chauffer l'α-chloro ou l'α-bromo-β-naphtol avec 5 parties d'une amine primaire à des températures variant entre 120° et 200° suivant le cas, pour arriver très rapidement à l'élimination totale de l'élément halogène. Le produit de la réaction peut être traité par un acide minéral étendu qui laisse les oxyarylnaphtylamines insolubles ; on les sépare et purifie par cristallisation.

On a préparé ainsi l'*oxy-2-phénylnaphtylamine-1*, cristaux blancs, F. 155-156°, l'*oxy-2-orthotolylnaphtylamine-1*, F. 114-115°, l'*oxy2-paratolylnaphtylamine-1*, prismes blancs, F. 138-139°, l'*oxy-2-orthométhoxyphénylnaphtylamine-1*, aiguilles blanches, F. 110°, l'*oxy-2-orthométhoxy-m-tolylnaphtylamine*, F. 118°.

La présence de la fonction phénolique est démontrée d'une part par la solubilité de ces bases dans les alcalis et, d'autre part, par la formation d'éthers méthyliques. La *méthoxy-2-phénylnaphtylamine-1* $C^{10}H^6 < {NH-C^6H^5 \atop OCH^3}$ forme des cristaux blancs F. 82-83° ; la *méthoxy-2-paratolylnaphtylamine* F. 91°. Ces composés constituent des produits intermédiaires pour la synthèse des matières colorantes.

Sur une méthode de préparation des iodomercurates d'alcaloïdes à l'état cristallisé.

M. François, en collaboration avec M. Louis-Gaston Blanc, expose une méthode générale permettant d'obtenir à l'état cristallisé les iodomercurates d'alcaloïdes.

La méthode est basée sur l'action dissolvante qu'exerce à chaud l'acide chlorhydrique sur ces corps laissés dans leur eau-mère et sur l'effet du refroidissement lent de la solution ainsi obtenue.

Les auteurs ont préparé par cette méthode les iodomercurates cristallisés de caféine, théobromine, quinine, cinchonine, mor-

phine, codéine, cocaïne, strychnine, pilocarpine et spartéine et en plus l'iodomercurate de quinoléine.

Ils signalent comme une difficulté, non insurmontable mais ennuyeuse, le cas où la solution chaude, limpide, laisse déposer l'iodomercurate non en cristaux mais en globules liquides à chaud, solides à froid.

Ces corps ne contiennent pas d'eau de cristallisation ; ils ne renferment pas de chlore dans leur molécule. Ce sont des combinaisons d'iodure mercurique et d'iodhydrate d'alcaloïde de formule :

$$(HgI^2)^m.(Alc.\ HI)^n$$

qui seront décrits dans un mémoire ultérieur.

Dédoublement des acides phénoxy et nitrophénoxypropioniques.

MM. Fourneau et Sandulesco ont dédoublé l'acide phénoxypropionique $C^6H^5\text{-}O.\underset{\underset{CH^3}{|}}{CH}\text{-}CO^2H$ et son dérivé ortho-nitré en leurs composants actifs sur la lumière polarisée. Tandis que le second de ces acides se laisse facilement dédoubler par la cinchonine et la strychnine, seule la yohimbine a pu permettre de séparer les deux isomères actifs de l'acide phénoxypropionique. Il semble que dans bien des cas où le dédoublement d'un acide est difficile, la yohimbine rendrait de grands services. La séparation des isomères est très aisée, qu'il s'agisse de l'un ou de l'autre des acides ; on obtient presque du premier coup les sels purs des acides droits ; dans tous les cas une seule cristallisation des sels fournit les acides purs.

L'acide phénoxypropionique droit est cristallisé en longues aiguilles, le pouvoir rotatoire $[\alpha]_D$ est de 39°,3 (sol. de 0,8 0/0, alcool absolu, tube de 20).

L'acide gauche dévie à gauche de la même quantité.

L'acide ortho-nitré droit cristallise en longues aiguilles $[\alpha]_D = 166,25$.

Acide gauche $[\alpha]_D = -166,25$.

On constate donc une grande exaltation du pouvoir rotatoire sous l'influence de la fonction nitro.

Les points de fusion des acides sont très caractéristiques. Tandis que d'habitude les racémiques fondent plus bas que leurs composants actifs, ici c'est le contraire.

L'acide phényoxypropionique fond à 115°, les acides actifs à 87°, soit 28° plus bas.

L'acide nitrophénoxypropionique fond à 157°, les acides actifs à 111-112°, soit 45° plus bas.

Chose remarquable : le simple mélange au mortier des acides actifs donne le racémique.

Société chimique de France. — Section de Marseille.

SÉANCE DU 8 JUIN 1922

Le procès-verbal de la précédente séance est lu et adopté.

M. TIAN fait part des recherches qu'il a entreprises sur :

Action de la force centrifuge sur les solutions.

Quoique la théorie du phénomène soit établie depuis longtemps, rares et bien imparfaites sont les expériences faites jusqu'ici. Après des essais infructueux, on a pu mettre en évidence une différence de concentration créée par la force centrifuge mais aucune vérification quantitative de la théorie n'a été possible; encore bien moins a-t-on pu utiliser ce phénomène comme moyen d'investigation dans l'étude des solutions.

Les difficultés de ces expériences sont en effet très grandes et de trois ordres :

1° Petitesse de l'effet à étudier même en utilisant les centrifugeuses les plus puissantes en usage dans les laboratoires;

2° Extrême lenteur de l'établissement de l'équilibre due aux faibles vitesses de diffusion dans les solutions (le temps nécessaire pour atteindre à quelques centièmes près la différence finale de concentration peut atteindre des semaines si l'épaisseur de la solution se chiffre par décimètres);

3° Remous et mouvements dus aux inégalités de température qui rendent aux solutions leur homogénéité première et empêchent toute expérience précise.

L'auteur a cherché d'abord à éviter complètement la troisième difficulté. A cet effet il immobilise le liquide, sans empêcher les mouvements de diffusion, en utilisant les propriétés des gelées,

soit même en bloquant la solution à l'aide d'une bande de papier buvard qui, déroulée ensuite, permet de mesurer facilement les concentrations à diverses distances de l'axe de rotation.

On a pallié en grande partie à la lenteur du phénomène en étudiant la solution sous faible épaisseur (de l'ordre du cm).

Enfin l'effet à mesurer a été rendu relativement grand en utilisant la valeur très élevée de la force centrifuge que donnent certains appareils industriels. Avec 10.000 fois la pesanteur on obtient déjà, avec un corps de poids moléculaire voisin de 100, une différence de concentration dépassant le 1/100 de celle de la solution, différence aisément mesurable.

Ces expériences sont déjà commencées; l'auteur espère pouvoir en communiquer bientôt les premiers résultats

M. Berg, poursuivant ses recherches sur l'action du brome sur les bases de Schiff, a constaté que celles qui contiennent un groupement phényle directement fixé sur l'azote donnent le produit normal d'addition lorsqu'on opère au sein de dissolvants rigoureusement anhydres. Dans un dissolvant humide, ou au contact de l'eau ou de l'alcool, il y a transformation en produit de substitution bromé dans le noyau : $C^6H^5CHBr\text{-}NBr\text{-}C^6H^5 = C^6H^5CH = N\text{-}C^6H^4Br.HBr$.

Cette transposition est rendue apparente par la décoloration qui se produit et par le fait que, tandis que le composé d'addition attaque le cuivre ou l'or en présence de l'éther anhydre, cette attaque n'a plus lieu au contact de l'éther humide ou de l'alcool ordinaire.

M. Berg décrit deux nouveaux produits, les bromures de benzylidène-benzylamine et de benzylidène-*p*-bromaniline.

Société Chimique de France. — Section de Strasbourg.

SÉANCE DU 1er JUILLET 1922

Présidence de M. Hackspill, *président.*

Le Président souhaite la bienvenue aux membres suisses. Il fait l'éloge de M. le professeur Kueny, membre décédé dans le courant de l'année. La section vote à l'unanimité : 1° de prendre désormais

le nom : *Section Strasbourg-Mulhouse*; 2° M. Noelting, professeur à l'Ecole supérieure de chimie de Mulhouse est nommé président d'honneur.

M. P. Th. Muller décrit l'action du gaz carbonique sur une solution de para-nitrophénol (expérience de cours). Une solution aqueuse, environ $n/50$ de paranitrophénol, est jaune si l'eau ne contient pas de gaz carbonique. La couleur jaune est imputable seulement à la partie ionisée; elle disparaît par addition d'une goutte d'acide chlorhydrique, l'acide fort annulant pratiquement l'ionisation de l'acide faible, mais ici le phénomène n'est pas réversible. Si l'on fait passer dans la solution jaune un courant de gaz carbonique, il s'en dissout suffisamment pour agir par l'ion H de l'acide carbonique, et on voit la couleur jaune disparaître graduellement. Si l'on dirige à présent un courant d'air dans la solution, le phénomène se renverse par le départ de CO^2 et la couleur jaune reparait peu à peu; la réversibilité est complète; on peut recommencer plusieurs fois de suite.

Cette expérience fort simple permet de montrer à tout un auditoire l'action d'un acide sur un acide, laquelle d'habitude ne peut être décelée que par des mesures de conductibilité.

MM. H. Gault et R. Guillemet ont, en étudiant les produits de chloruration de l'alcool butylique normal, cherché à vérifier l'influence des facteurs qui peuvent agir sur la vitesse et la limite de l'action du chlore sur les chaînes carbonées, influence mise en évidence dans des recherches de l'un d'entre eux, non publiées jusqu'à présent.

Ils résument les premiers résultats qu'ils ont obtenus dans cette voie et signalent en particulier que, toutes choses égales d'ailleurs, le fer métallique limite la chloruration, ce qui vérifie les conclusions de l'étude de Krönstein sur la bromuration en présence de fer.

Parmi les quatre principaux produits isolés au cours de cette réaction, le plus abondant passe à distillation à 138-140° sous 15 mm. L'étude qui en a été faite a permis de lui assigner la constitution d'un acétal dibutylique d'une aldéhyde dichlorobutyrique $C^4H^6Cl^2(O.CH^2CH^2CH^2CH^3)^2$.

Cet acétal relativement stable aux agents d'hydrolyse, se dédouble cependant, partiellement ou intégralement, sous l'action des acides minéraux et en particulier de l'acide sulfurique concentré à froid, du mélange chromique et de l'anhydride acétique.

L'alcool butylique résultant du dédoublement apparait dans ces diverses réactions soit sous la forme libre, soit sous la forme d'éther-sel (butyrate et dichlorobutyrale de butyle d'une part, acétate de butyle d'autre part).

Il n'a pas été possible jusqu'à présent d'isoler l'aldéhyde dichlorobutyrique elle-même, non plus que de fixer la position des atomes de chlore dans la chaine aldéhydique.

MM. H. Gault et T. Salomon exposent les résultats de leurs recherches récentes sur les éthers acétonylmaloniques qui leur ont fourni une matière première commode pour la préparation d'un certain nombre de dérivés à chaîne pyridazinique.

L'hydrazine réagit en effet très facilement, comme sur tous les éthers γ-cétoniques, en donnant naissance, dans le cas de l'éther acétonylmalonique lui-même, soit à l'éther hydrazone-diacétonylmalonique $(N\text{-}N)\leqslant[C(CH^3).CH^2.CH(COOC^2H^3)^2]^2$, soit à l'éther 3-méthyl-6-pyridazinone-5-carbonique

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}C\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}COOC^2H^5 \\ \quad\;\; \| \qquad\quad\;\; | \\ \quad\;\; N\text{-}NH\text{—}CO \end{array}$$

soit à l'hydrazide correspondant, soit enfin au mélange de ces trois corps. L'éther et l'hydrazide s'obtiennent avec des rendements respectifs de 90 0/0 et de 70 0/0.

L'éther 3-méthylpyridaziuone-5-carbonique renfermant un complexe 3-dicarbonylé fournit facilement un dérivé sodé qui, par condensation avec les iodures alcooliques, conduit avec d'excellents rendements aux éthers homologues supérieurs. Ces éthers qui peuvent se préparer, d'autre part, à partir des éthers alcoyl-acétonylmaloniques correspondants, se saponifient en acides méthylpyridazinone-carboniques qui perdent facilement à leur tour CO^2 pour donner naissance aux pyridazinones elles-mêmes.

Ce cycle de transformations constitue une méthode de préparation générale des 3-méthyl-5-alcoyl-6-pyridazinones et, par suite, des pyridazines correspondantes.

MM. Battegay et Ph. Brandt. *Nitration d'hydrocarbures en milieu basique ou neutre.* Faisant suite à la monosulfonation de l'anthracène (1) et du naphtalène (2) réalisée en milieu pyridinique, les auteurs donnent les conditions qui permettent de nitrer l'an-

(1) Battegay et Ph. Brandt. Note préliminaire, Comité de chimie de Société industrielle de Mulhouse, procès-verbal 1921, 12 octobre.

(2) MM. Battegay et P. Dorier. Note préliminaire, Comité de chimie de Société industrielle de Mulhouse, procès-verbal 1921, 12 octobre.

thracène et le naphtalène au moyen de nitrate de pyridinium anhydre en présence d'un excès de pyridine. Ils obtiennent ainsi en milieu basique ou neutre le mésonitro-anthracène et l'α-nitronaphtalène.

MM. Battegay, Ph. Brandt et J. Moritz. *Action de la lumière sur le mésonitroanthracène.* Le mésonitroanthracène en dissolution dans l'alcool éthylique est jaune. Il donne par insolation une liqueur fortement fluorescente, et celle-ci dégage une odeur d'acétaldéhyde. Les dissolutions suffisamment concentrées de mésonitroanthracène dans l'alcool renferment, en outre, après insolation, de l'acide azoteux et déposent des cristaux d'anthraquinone.

La liqueur perd sa fluorescence quand on l'agite avec de l'air, et elle la reprend, bien plus rapidement que la première fois, par une nouvelle insolation.

La fluorescence en question est due à la réduction photochimique de l'anthraquinone formée. En effet une solution d'anthraquinone dans l'alcool éthylique donne lieu au même phénomène de fluorescence.

E. Botolfsen. *Sur la préparation du carbure de calcium à partir de ses éléments.* — L'auteur a constaté que si l'on travaille sous la pression de vapeur de calcium dans un tube de fer fermé, on arrive à préparer un carbure de calcium, qui, même quand il se rapproche de 100 pour 100, est complètement noir.

E. Botolfsen. *Sur la dissociation du carbure de calcium.* — En chauffant du carbure de calcium dans le vide, l'auteur a pu recueillir du calcium métallique sur un tube froid-chaud et a ainsi constaté que la transformation que subit le carbure de calcium par chauffage est une simple dissociation.

Certains corps influent beaucoup sur cette dissociation, parmi lesquels se trouve l'alumine fondue qui est réduite par le calcium métallique.

E. Cornec et A. Couleru :

I. Exposé d'ensemble de la méthode cryoscopique de recherche des sels doubles en solutions aqueuses ; des essais de détermination du degré de dissociation d'un sel double en sels simples ; des résultats nouveaux obtenus dans le cas des chlorures, bromures et iodures doubles de Mg et des sulfates doubles de la série magnésienne ;

II. Le domaine de la glace a été étudié d'une manière détaillée pour quelques systèmes ternaires, dans les cas de non-réaction (HO^2-NaCl-KCl); de réaction limitée (H^2O-$CdCl^2$-NH^4Cl) et de réaction complète (H^2O-CrO^3-Na^2O).

E. Cornec et M. Fauque. — La méthode au phénol de M. Dubrisay a été examinée au point de vue de la formation des sels doubles en solutions aqueuses. On a fait varier : 1° le titre moléculaire commun aux solutions mères; 2° le rapport du volume de la solution concentrée de phénol au volume de la solution bisaline. L'abscisse correspondant à l'écart maximum n'est pas constante; elle ne peut donc caractériser un sel double en solution.

Dans le cas de non-réaction (NaCl-KCl) les écarts nuls dans certaines conditions atteignent 0°,5 dans d'autres.

E. Cornec et P. Groh. *Dosage des bromures et des iodures en présence de chlorures.*

Une première distillation dans un courant de CO^2, avec de l'eau de Cl en léger excès, laisse dans le ballon l'I à l'état de IO^3H que l'on titre. Le Br et le Cl en excès sont reçus dans une solution de $Na^2O^2 + H^2O^2$. Dans une seconde distillation avec $CrO^3 + SO^4H^2$ le Br passe seul, il est reçu dans IK et titré.

Appareil tout en verre, — Durée des opérations 1 h. 1/2. — Résultats satisfaisants même en présence de doses massives de chlorures.

Le procédé a été appliqué : 1° aux sels de potasse d'Alsace. Les couches riches en potasse renferment 0,2 à 0,3 0/0 de Br (même ordre de grandeur que pour les sels de Stasafurth); 2° aux eaux salées accompagnant les pétroles de Pechelbronn. Elles renferment Br et I (un exemple : Cl = 43 gr., Br = 0gr,3, I = 0gr,013).

Le travail est poursuivi.

M. Volmar a constaté que l'instabilité de la liqueur de Fehling était due, dans la plupart des cas, à une altération photochimique, décomposition accompagnée, ainsi que l'ont déjà remarqué MM. Benrath et Oberbach, d'un faible dégagement gazeux, constitué surtout par de l'hydrogène. Cette altération devient très rapide sous l'action de la lumière ultraviolette, elle ne se produit pas dans des échantillons conservés à l'obscurité.

En exposant simultanément et dans les mêmes conditions, des échantillons de liqueur en deux solutions (Bertrand), l'auteur a constaté que seule la solution incolore se décompose avec mise en

liberté d'hydrogène, par suite de la photolyse de l'acide tartrique qu'elle renferme. Cette solution prend alors des propriétés réductrices énergiques et réduit notamment à chaud le sulfate de cuivre.

Ces remarques conduisent l'auteur à étudier la photolyse de l'acide tartrique et des acides-alcools en général.

M. Fr. Fichter. *Contribution à l'étude de la synthèse électrochimique des hydrocarbures (réaction de Kolbe).* La synthèse électrochimique des hydrocarbures s'explique de la façon la plus simple, quand on admet que l'oxydation anodique des sels des acides gras commence par la formation des peroxydes d'acides ou des peracides. Les premiers de formule générale R-COO-OOC-R se décomposent en anhydride carbonique et hydrocarbure R-R, les seconds de formule générale R-COOOH donnent de l'anhydride carbonique et un alcool R-OH, qui perd éventuellement de l'eau en formant un hydrocarbure non saturé, ou qui donne avec de l'acide non attaqué un éther-sel. Ces principes sont démontrés par les exemples suivants.

Le peroxyde de l'acide succinique, préparé par voie chimique, se décompose facilement par la chaleur en formant de l'éthylène et de l'anhydride carbonique. Le peroxyde de l'acide fumarique se décompose d'une manière absolument analogue en acétylène et anhydride carbonique.

L'électrolyse des benzoates ne donne pas lieu à la formation d'un hydrocarbure, le radical phényle se prête trop facilement à l'oxydation électrochimique, qui débute par l'introduction des groupes hydroxyle dans le noyau. Par contre, le peroxyde de benzoyle, préparé par voie chimique, se décompose d'une façon assez régulière en donnant du diphényle à côté de l'anhydride carbonique.

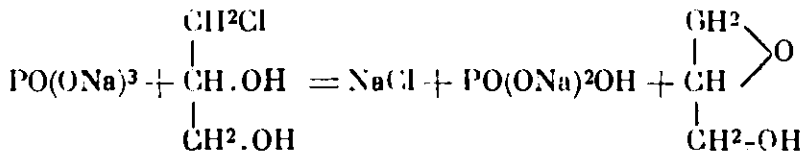
L'acide trichloroacétique, fameux par la production exclusive d'un éther-sel par l'électrolyse, ne forme pas de peroxyde, mais un peracide. Ce dernier se décompose facilement en anhydride carbonique et alcool trichlorométhylique, qui est extrêmement instable, et dont on ne trouve que les produits de scission, soient le phosgène et le gaz chlorhydrique.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 68. — Sur l'action de l'épichlorhydrine sur le phosphate neutre de sodium en solution aqueuse et sur la stabilité d'un diéther diglycéromonophosphorique ; par M. Octave BAILLY.

(8.7.1922)

On sait que l'action de l'α-monochlorhydrine de la glycérine sur le phosphate trisodique en solution aqueuse, qui conduit à l'obtention finale d'α-glycérophosphate de sodium (1) comporte la formation transitoire de glycide et de phosphate bisodique (2) :

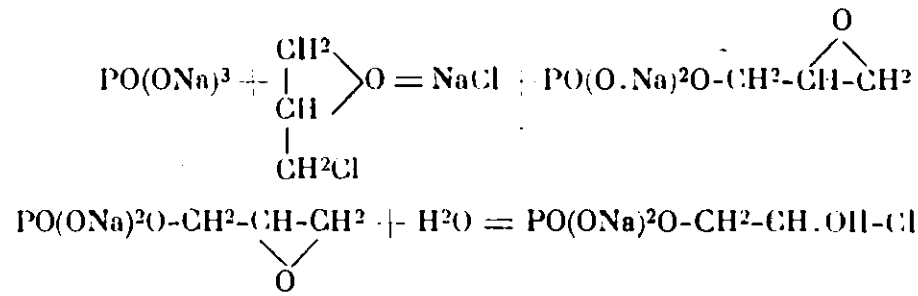


$$PO(ONa)^3 + \begin{array}{l} CH^2Cl \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH^2.OH \end{array} = NaCl + PO(ONa)^2OH + \begin{array}{l} CH^2 \\ | \\ CH \\ | \\ CH^2\text{-}OH \end{array} \Big\rangle O$$

$$\rightarrow PO(ONa)^2O\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}OH\text{-}CH^2.OH$$

de sorte que cette élégante réaction ne peut être invoquée comme caractéristique de la synthèse de l'acide α-glycérophosphorique.

J'ai pensé qu'il serait peut-être possible de surmonter cette difficulté en substituant l'épichlorhydrine à l'α-monochlorhydrine : la réaction ainsi modifiée devant vraisemblablement conduire à l'obtention de glycidophosphate de sodium, facilement transformable par hydratation en α-glycérophosphate :



$$PO(ONa)^3 + \begin{array}{l} CH^2 \\ | \\ CH \\ | \\ CH^2Cl \end{array} \Big\rangle O = NaCl + PO(O.Na)^2O\text{-}CH^2\text{-}\underset{\diagup\ \diagdown}{CH\text{-}CH^2}\ (O)$$

$$PO(ONa)^2O\text{-}CH^2\text{-}\underset{\diagdown\ \diagup}{CH\text{-}CH^2}\ (O) + H^2O = PO(ONa)^2O\text{-}CH^2\text{-}CH.OH\text{-}CH^2.OH$$

Telle est la raison qui m'a conduit à entreprendre ce travail.

(1) King et Pyman, *Trans. ch. soc.*, 1914, t. **105**, p. 1214.
Octave Bailly, *Ann. de chim.* (9), 1916, t. **6**, p. 135.

On va voir que les choses ne se passent pas aussi simplement, sans qu'il y ait lieu, d'ailleurs, d'en être autrement surpris, si l'on songe, d'une part, à l'analogie de l'un des groupements ONa du phosphate trisodique avec le même groupement des phénols so lés, et si l'on se reporte, d'autre part, aux résultats obtenus par E. Fourneau (1), dans une étude minutieuse de l'action de l'épichlorhydrine sur le phénate de sodium en solution aqueuse.

* * *

A une solution de phosphate trisodique ainsi préparée :

Solution N de Na.OH	250 cc.
PO^4Na^2H, $12H^2O$.....	$89^{gr},50$ (1/4 de mol. gr.)
Eau distillée q. s. p. f.....	450 cc.

on a ajouté à la température du laboratoire (19 à 22°) :

Épichlorhydrine (P. E. = 116°) $23^{gr},15$ (1/4 de mol. gr.)

On a soumis le mélange hétérogène obtenu à une agitation presque ininterrompue pendant environ 3 heures, puis, la liqueur étant devenue parfaitement homogène, on l'a abandonnée à elle-même pendant deux jours.

Au bout de ce temps, on a complété le volume à 500 cc. (solution N/2), puis on a procédé à l'analyse de la façon suivante :

1° On a trouvé que 20 cc. de liqueur fournissaient, par addition d'un excès de mixture ammoniacomagnésienne, et après calcination du phosphate ammoniacomagnésien obtenu, un poids $p = 0^{gr},1180$ de $P^2O^7Mg^2$ (calculé : $1^{gr},110$) ;

2° On a constaté qu'il fallait utiliser $N_1 = 5^{cc},8$ de solution N/2 d'acide sulfurique pour neutraliser, en présence de phtaléine, une prise d'essai de même importance (calculé : 20 cc.) et $N_2 = 14^{cc},4$ de la même solution sulfurique titrée, pour passer ensuite sur la même prise d'essai, de la neutralité à la phtaléine à la neutralité à l'hélianthine (calculé : 20 cc.) ;

3° On a enfin dosé NaCl formé et on a trouvé qu'il fallait employer $n = 9^{cc},9$ de solution N/10 de nitrate d'argent (méthode de Charpentier-Volhard), pour précipiter intégralement le chlore de ce sel contenu dans 2 cc. de liqueur.

Une expérience analogue, effectuée dans des conditions légère-

(1). E. Fourneau, *Journ. de Ph. et de Ch.* (7), 1910, t. 1, p. 55.

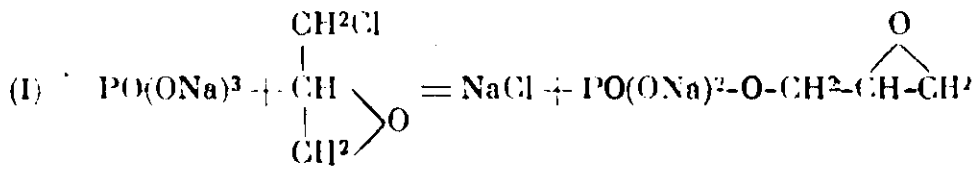
ment différentes de concentration, de durée et de température, a conduit à des résultats du même ordre :

$$p = 0^{gr},0955,\ N_1 = 5\ cc.,\ N_2 = 15^{cc},2,\ n = 9^{cc},9$$

Ces résultats, exprimés en molécules grammes et rapportés à une molécule gramme de phosphate trisodique ou d'épichlorhydrine mise en réaction, peuvent se traduire plus clairement ainsi :

	PO^4Na^3 combiné total.	Alcalinité décelable à la phtaléïne disparue.	Acidité phosphorique décelable à la phtaléïne masquée.	NaCl formé
	mg	mg	mg	mg
Expérience I ..	0,894	0,710	0,280	0,990
— II ..	0,914	0,750	0,240	0,990

Il ressort immédialement de l'examen de ce tableau que la réaction attendue :



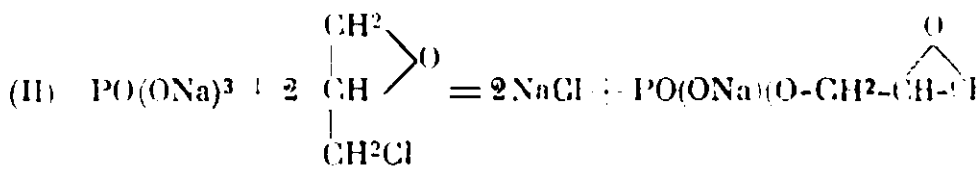
(I) $PO(ONa)^3 + CH^2Cl-CH(-CH^2-O-) = NaCl + PO(ONa)^2-O-CH^2-CH(O)-CH^2$

n'est pas seule entrée en jeu. En effet :

1° Une partie importante de l'acidité phosphorique décelable à la phtaléïne a disparu;

2° La quantité de NaCl formée est en excès manifeste sur la quantité d'acide phosphorique combiné.

La seule façon d'expliquer cette double observation consiste à admettre que, comme dans le cas déjà étudié de l'action des iodures alcooliques sur le phosphate trisodique (1), il y a formation d'une certaine proportion de diéther selon :



(II) $PO(ONa)^3 + 2\ (CH^2-CH(-CH^2Cl)-O-) = 2\,NaCl + PO(ONa)(O-CH^2-CH(O)-CH^2)^2$

Enfin, si l'on examine les faits plus à fond, on est conduit à admettre qu'une troisième réaction est aussi entrée en jeu.

(1) Octave BAILLY, *Bull. Soc. chim* (4), 1919, t. 25, p. 211.

En effet, les réactions I et II exigent :

1° Que la somme de l'alcalinité décelable à la phtaléïne disparue et de l'acidité phosphorique décelable au même indicateur masquée, soit égale à la quantité de chlorure de sodium formée;

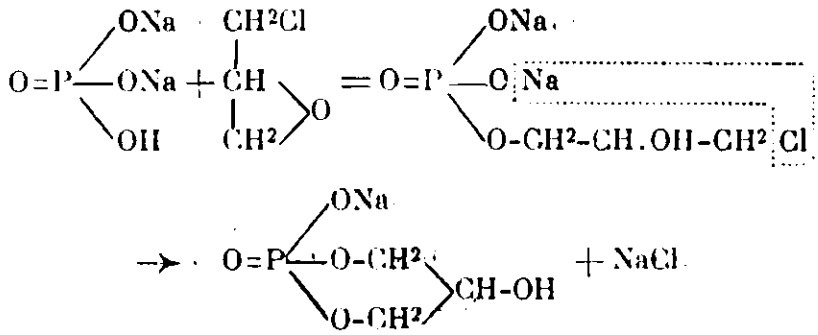
2° Que la quantité d'acide phosphorique combiné soit égale à l'alcalinité décelable à la phtaléïne disparue, ces diverses grandeurs étant exprimées en molécules grammes.

Or, si la première condition est satisfaite, le désaccord est formel sur la seconde : la quantité d'acide phosphorique combiné est, en effet, en notable excès sur l'alcalinité décelable à la phtaléïne disparue.

Il n'existe pas d'autre façon d'expliquer cette nouvelle observation qu'en ayant recours à la notion de *dissociation hydrolytique*. Il est bien connu qu'un sel, tel que le phosphate trisodique, qu'on peut considérer comme formé par l'union d'un acide très faible avec une base forte, subit, en solution aqueuse, la dissociation hydrolytique, dissociation que la théorie des ions explique bien et qui se traduit par l'existence dans la solution de ce sel, d'une certaine quantité de l'acide (ici PO^4Na^2H) et de la base (ici Na.OH) à l'état de liberté.

Ceci posé, deux hypothèses peuvent être invoquées à l'appui de l'observation ci-dessus :

1re *Hypothèse*. — Selon un mécanisme antérieurement signalé (1), PO^4Na^2H, provenant de la dissociation hydrolytique de PO^4Na^3, réagirait sur la fonction oxyde d'éthylène de l'épichlorhydrine avec formation de chlorhydrine glycérophosphorique qui se convertirait elle-même en diéther monoglycéromonophosphorique :



On voit qu'effectivement ces réactions entraînent la combinaison d'une certaine proportion d'acide phosphorique sans qu'il y ait diminution corrélative de l'alcalinité décelable à la phtaléïne.

(2) Octave Bailly, *Bull. Soc. chim.* (4), 1921, t. 29, p. 278.

En appelant x, y et z les proportions respectives de glycidophosphate de sodium, de diglycidophosphate de sodium et de diéther monoglycéromonophosphorique formés on peut, en outre, écrire les quatre relations ci-dessous :

Exp. I.	Exp. II.
$x + y + z = 0,894$	$x + y + z = 0,914$
$x + 2y + z = 0,990$	$x + 2y + z = 0,990$
$x + y = 0,710$	$x + y = 0,750$
$y + z = 0,280$	$y + z = 0,240$

D'où l'on tire de quelque façon que l'on s'y prenne :

Exp. I.	Exp. II.
$x = 0,614$	$x = 0,674$
$y = 0,096$	$y = 0,076$
$z = 0,184$	$z = 0,164$

2e *Hypothèse.* — Il y aurait formation d'éther glycérodiphosphorique, soit par action de l'éther monoglycidophosphorique formé ci-dessus sur PO^4Na^2H provenant de la dissociation hydrolytique de PO^4Na^3 :

$$PO(ONa)^2OH + PO(ONa)^2\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}\underset{\underset{O}{\diagup\diagdown}}{CH\text{-}CH^2}$$

$$= PO(ONa)^2\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}CH.OH\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}(ONa)^2PO$$

Soit, ce qui revient au fond au même, par le mécanisme des deux réactions ci-dessous :

$$PO(ONa)^2OH + CH^2Cl\text{-}\overset{\overset{O}{\diagup\diagdown}}{CH\text{-}CH^2} = PO(ONa)^2O\text{-}CH^2\text{-}CH.OH\text{-}CH^2Cl$$

$$PO(ONa)^2\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}CH.OH\text{-}CH^2Cl + PO(ONa)^3$$

$$= NaCl + PO(ONa)^2O\text{-}CH^2\text{-}CH.OH\text{-}CH^2\text{-}O(ONa)^2PO$$

On voit que ces réactions n'entraînent la disparition que d'une seule molécule de l'alcalinité décelable à la phtaléïne pour une combinaison de deux molécules d'acide phosphorique, ce qui est bien aussi couforme à l'observation ci-dessus.

En appelant x, y et u les proportions respectives d'éther mono-

glycidique, d'éther diglycidique et d'éther glycérodiphosphorique formées on peut écrire :

Exp. I.	Exp. II.
$x + y + 2u = 0,894$	$x + y + 2u = 0,914$
$x + 2y + u = 0,990$	$x + 2y + u = 0,990$
$x + y + u = 0,710$	$x + y + u = 0,750$
$y = 0,280$	$y = 0,240$

D'où l'on tire de quelque façon que l'on s'y prenne :

Exp. I.	Exp. II.
$x = 0,246$	$x = 0,346$
$y = 0,280$	$y = 0,240$
$u = 0,184$	$u = 0,161$

Les deux hypothèses ci-dessus conduisent donc à des conséquences très différentes puisque, en particulier, l'une d'elle nous amène à envisager la liqueur réactionnelle comme renfermant plus de 60 0/0 de son phosphore à l'état d'acide monoglycidophosphorique, alors que l'autre n'entraîne, pour cette même liqueur, qu'une teneur environ moitié moindre.

Pour décider entre elles, on a essayé d'isoler les uns des autres les divers produits de la réaction. Malgré de nombreux essais il n'a pas été possible d'y parvenir, *mais l'expérience suivante a permis de résoudre la question.*

A 100 cc. de liqueur provenant de l'exp. II, préalablement neutralisée et portée à l'ébullition pendant une heure, afin d'amener l'hydrolyse totale des groupements oxyde d'éthylène, on a ajouté une quantité de $CaCl^2$, $6H^2O$ à peine supérieure à la quantité calculée pour amener la juste précipitation de l'acide phosphorique non combiné soit $1^{gr},45$ et q. s. de soude diluée pour maintenir la réaction neutre à la phtaléïne. On a complété le volume à 110 cc., puis filtré. On a recueilli 100 cc. du filtrat (1) qu'on a concentré à moitié, on a ajouté à nouveau 11 gr. de $CaCl^2$, $6H^2O$ puis un volume et demi d'alcool à 95 0/0. On a abandonné au repos une demi-heure puis filtré à la trompe. On a recueilli de la sorte un précipité qui lavé à l'alcool à 65 0/0 et séché à 50° pesait $7^{gr},01$.

(1) Qui ne contenait plus trace de PO^4H^3 non combiné ainsi qu'on s'en est assuré.

On a déterminé la teneur en eau du produit obtenu. On a trouvé que $0^{gr},4646$ de ce produit abandonnaient $0^{gr},0536$ d'eau à 150° et, dans une deuxième expérience, que $0^{gr},3496$ abandonnaient dans les mêmes conditions $0^{gr},0400$ d'eau, ce qui correspond à des teneurs en eau de 11,54 et 11,44 0/0, soit 11,50 0/0.

Donc les $7^{gr},01$ de produit obtenu correspondent à $6^{gr},20$ de produit anhydre.

Or, ce produit, dans l'hypothèse I, devrait être exclusivement de l'α-glycérophosphate de calcium et peser $6^{gr},43$, et dans l'hypothèse II, un mélange d'α-glycérophosphate de calcium et de glycérodiphosphate de calcium, et peser $3^{gr},30 + 2^{gr},44 = 5^{gr},74$ (on a fait état, dans ces calculs, d'un fait qui ne sera qu'ultérieurieurement établi, à savoir, la parfaite stabilité de l'α.α-diglycéromonophosphate de sodium).

Par le poids du produit obtenu, il apparaît donc que les deux mécanismes réactionnels, faisant l'objet des deux hypothèses I et II, sont intervenus tous les deux.

L'analyse du produit confirme ce résultat en lui attribuant la composition d'un mélange de glycérophosphate et de glycérodiphosphate de calcium. En effet $0^{gr},4116$ de produit anhydre donnent par calcination $0^{gr},2582$ de $P^2O^7Ca^2$ soit 62,73 0/0.

Or on a :

$$P^2O^7Ca^2 \text{ calculé pour } \begin{cases} PO^4CaC^3H^5(OH)^2 & 60,47\ 0/0 \\ (PO^4Ca)^2C^3H^5(OH) & 77,43\ 0/0 \end{cases}$$

On peut même déduire de ce résultat les proportions de mono et de diéther qui entrent dans la composition du produit obtenu. On peut, en effet, écrire les deux équations ci-dessous :

$$x + u = 100$$

$$0,6047\,x + 0,7743\,u = 62,73$$

D'où l'on tire :

$$x = 86,6$$

$$u = 13,4$$

résultat qui permet aussi de conclure que les deux mécanismes ci-dessus exposés sont tous les deux entrés en jeu *avec prédominance du premier d'entre eux* (1).

(1) En résumé, il ressort de ce qui précède que la quantité de monoéther glycidique formée est comprise en 0 mol. gr. 246 et 0 mol. gr. 614 mais plus voisine de ce dernier chiffre, que de même la proportion de diéther glycidique est comprise entre 0 mol. gr. 096 et 0 mol. gr. 280 mais plus proche du pre-

Une expérience entièrement analogue effectuée avec du chlorure de baryum aux lieu et place de chlorure de calcium a conduit à des résultats rigoureusement identiques.

La présence de glycérodiphosphate de calcium ou de baryum dans les produits obtenus comme il vient d'être indiqué, ressort, en outre, de l'application à ces produits de l'épreuve de la dissolution fractionnée (1). Si l'on soumet en effet ces produits, préparés en suffisamment grande quantité, à une série d'épuisements par l'eau, on constate que leur solubilité va constamment en diminuant pour devenir pratiquement nulle en même temps que la composition tend vers celle du glycérodiphosphate correspondant.

En résumé, il ressort de ce qui précède que l'action de l'épichlorhydrine sur le phosphate trisodique en solution aqueuse donne à la fois naissance :

1° *A une proportion dominante de monoglycidophosphate de sodium facilement transformable par hydratation en α-glycérophosphate de sodium;*

2° *A du diglycidophosphate de sodium facilement transformable par hydratation en α.α-diglycéromonophosphate de sodium;*

3° *Au sel de sodium de l'un des deux diéthers monoglycéromo-*

mier de ces deux chiffres et qu'enfin les quantités de diéther monoglycéromonophosphorique et de diéther monoglycéro diphosphorique formées sont inférieures à 0 mol. gr. 184. (Cas de l'exp. I.)

On pourrait être tenté d'essayer de déterminer exactement ces diverses quantités en les introduisant toutes dans un même système d'équations. Il est facile de démontrer que cela n'est pas possible. On aurait, en effet : (exp. I).

$$\begin{cases} x + y + z + 2u = 0{,}894 \\ x + 2y + z + u = 0{,}990 \\ x + y + u = 0{,}710 \\ y + z = 0{,}280 \end{cases}$$

Mais ce système est équivalent au suivant :

$$\begin{cases} y = 0{,}280 - z \\ x + 2u = 0{,}614 \\ x + u - z = 0{,}430 \end{cases}$$

Autrement dit, le système est *indéterminé :* à toute valeur donnée pour l'une des 4 inconnues correspondra une valeur déterminée pour les trois autres. Il faudrait donc pouvoir déterminer *expérimentalement* et séparément l'une de ces inconnues pour pouvoir calculer la valeur des autres, or tel n'est pas le cas.

(1) Octave Bailly, *Ann. de chim.* (9), 1916, t. 6, p. 255.

nophosphoriques prévus par la théorie et qui est vraisemblablement le diéther $\alpha.\gamma$ (1);

4° *A du monoglycérodiphosphate de sodium possédant vraisemblablement la constitution* $\alpha.\gamma$ (pour la même raison qu'en 3°).

Il est intéressant de comparer ces résultats à ceux obtenus par E. Fourneau dans une étude extrêmement précise de l'action de l'épichlorhydrine sur le phénol sodé $C^6H^5.ONa$ en solution aqueuse (2). Il résulte du travail de Fourneau que cette action conduit à l'obtention d'une proportion dominante de phénoxypropènoxyde, d'une quantité importante de diphénolglycérine et d'un peu de phénoxychloropropanol.

On voit que les choses se passent d'une façon entièrement comparable que l'on fasse agir l'épichlorhydrine sur la solution aqueuse de phénol sodé ou de phosphate trisodique :

1° Au phénoxypropènoxyde $C^6H^5.O.CH^2-\overset{O}{\overset{\diagup\diagdown}{CH-CH^2}}$ obtenu en proportion dominante avec C^6H^5ONa correspond le glycidophosphate de sodium $PO(ONa)^2O.CH^2.\underset{O}{\underset{\diagdown\diagup}{CH-CH^2}}$ produit principal de l'action de PO^4Na^3.

2° A la diphénolglycérine $C^6H^5.O.CH^2-CH.OH-CH^2.O.C^6H^5$ correspond de même le monoglycérodiphosphate de sodium $PO(ONa)^2O.CH^2.CH.OH.CH^2.O.PO(ONa)^2$;

3° A la formation de phénoxychloropropanol $C^6H^5.O.CH^2-CH.OH-CH^2Cl$ correspond la formation de la chlorhydrine glycérophosphorique $PO(ONa)^2O.CH^2-CH.OH-CH^2Cl$, corps instable en solution aqueuse, qui se transforme rapidement en diéther monoglycéromonophosphorique, seul produit finalement saisissable :

$$PO(ONa)^2-O-CH^2-CH.OH-CH^2Cl$$

$$\rightarrow PO(ONa)(O-CH^2-CH.OH-CH^2-O) + NaCl$$

Il se forme seulement en plus, dans le cas de PO^4Na^3, un peu d'éther diglycidique $PO(ONa)(O.CH^2-\overset{O}{\overset{\diagup\diagdown}{CH-CH^2}})^2$, dont l'analogue

(1) Octave Bailly, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1921, t. 29, p. 278.
(2) E. Fourneau, *Journ. de Ph. et de Ch.* (7), 1910, t. 1, p. 55.

ne saurait, cela va de soi, se retrouver que dans les produits de réaction de l'épichlorhydrine sur les diphénols sodés (1).

*
* *

Il est un fait expérimental qu'il y a lieu de mettre particulièrement en évidence : si l'on prélève un volume donné de la liqueur de réaction de PO^4Na^3 sur l'épichlorhydrine (exp. I), qu'on la neutralise exactement en présence de phtaléïne, qu'on la porte à l'ébullition pendant deux heures dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, qu'on la laisse refroidir et que l'on rétablisse le volume à sa valeur primitive, on peut constater :

1° Que la liqueur est restée neutre à la phtaléïne ;

2° Qu'il faut toujours utiliser $7^{cc},20$ de solution normale d'acide sulfurique pour passer, sur une prise d'essai de 20 cc. de cette liqueur, de la neutralité à la phtaléïne à la neutralité à l'hélianthine.

Or, il ressort de la discussion des résultats de l'analyse de la liqueur I qu'elle contient une notable partie de son phosphore (9,6 0/0 au moins, 28 0/0 au plus) à l'état de diglycidophosphate de sodium. Il ne fait, de plus, l'objet d'aucun doute que l'ébullition prolongée à laquelle a été soumise cette liqueur a provoqué l'hydrolyse totale des deux fonctions oxyde d'éthylène de ce diéther et sa transformation en α.α-diglycéromonophosphate de sodium :

$$PO(O\text{-}CH^2\text{-}\overset{O}{\overset{/\backslash}{CH\text{-}CH^2}})^2ONa + 2H^2O$$
$$= PO(ONa)(O\text{-}CH^2\text{-}CH.OH\text{-}CH^2.OH)^2$$

qui demeure ensuite inaltéré, et dont la remarquable stabilité se trouve ainsi établie.

(1) En fait Lindemann (*D. ch. G.*, 1891, t. **24**), a prétendu avoir isolé le dioxyde $C^6H^4(O.CH^2.\underset{O}{\underset{\backslash/}{CH\text{-}CH^2}})^2$ des produits de l'action de l'épichlorhydrine sur la pyrocatéchine sodée, mais Fourneau a montré ultérieurement (*loc. cit.* p. 98) que le produit isolé par Lindemann était, en réalité, l'éther pyrocaléchique de la glycérine obtenu par Moureu (*Ann. Chim. Phys.* (7), 1899, t. **18**) dans action de la dibromhydrine α.γ sur la pyrocatéchine sodée. D'ailleurs Fourneau fait remarquer que le dioxyde $C^6H^4(O.CH^2.\underset{O}{\underset{\backslash/}{CH\text{-}CH^2}})^2$ se trouve certainement parmi les produits de la dite action, desquels il n'a pu réussir à l'isoler à l'état pur.

De même que l'étude de l'action de l'épichlorhydrine sur le phosphate bisodique a mis en évidence la parfaite stabilité, en solution aqueuse neutre et à l'état de sel alcalin, d'un diéther monoglycéromonophosphorique, l'acide α.γ-monoglycéromonophosphorique :

$$PO(ONa)(O\text{-}CH^2\text{-}CH.OH\text{-}CH^2\text{-}O)$$

le présent travail démontre donc la non moins remarquable stabilité, dans les mêmes conditions, d'un diéther diglycéromonophosphorique, l'acide α.α-diglycéromonophosphorique :

$$PO(ONa)(O\text{-}CH^2\text{-}CH.OH\text{-}CH^2.OH)^2$$

corps classiquement réputé éminemment instable.

* * *

J'ai voulu toutefois, étayer plus solidement encore cette conclusion et j'ai orienté mes recherches vers l'étude d'un processus synthétique susceptible, non seulement de confirmer la dite conclusion, mais de conduire peut-être à l'isolement d'un α.α-diglycéromonophosphate alcalin.

On est parti, pour cela, du phosphate neutre d'allyle $PO(O.CH^2\text{-}CH:CH^2)^3$, préparé selon les indications de Cavalier (1), c.-à-d. par action de l'iodure d'allyle sur le phosphate d'argent en présence d'éther anhydre :

$$PO(O.Ag)^3 + 3CH^2I\text{-}CH=CH^2 = 3AgI + PO(O\text{-}CH^2\text{-}CH=CH^2)^3$$

On a obtenu ainsi un liquide huileux, sensiblement incolore, bouillant vers 140° sous 20 mm. de mercure.

On a passé, ensuite, du phosphate neutre d'allyle au diallylphosphate de potassium :

$$PO(O\text{-}CH^2\text{-}CH=CH^2)^3 + KOH = PO(OK)(O\text{-}CH^2\text{-}CH=CH^2)^2 + CH^2=CH\text{-}CH^2.OH$$

A 200 cc. d'une solution aqueuse N/2 de potasse on a ajouté :

Phosphate triallylique : 21gr,80

et on a soumis le mélange hétérogène à l'ébullition dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, jusqu'à disparition complète du liquide huileux. On a, ensuite, distillé dans le vide,

(1) Cavalier, *Th. doct. ès sc. phys.*, Paris, 1898, p. 61.

jusqu'à réduction du volume à une centaine de cc., afin de priver la liqueur d'alcool allylique qui, dans ces conditions passe entièrement à la distillation. On a, enfin, complété le volume à 200 cc. et obtenu, de la sorte, une solution N/2 de diallylphosphate de potassium, à peine souillée de traces de monoéther : cette solution neutre à la phtaléine est, en effet, également sensiblement neutre à l'hélianthine.

On a enfin tenté le passage du diallylphosphate à l'α.α diglycéromonophosphate de potassium. On a eu, pour cela, recours à l'action du permanganate de potassium en solution aqueuse étendue et froide. Se comportant à la façon classique, c.-à-d. à la fois comme oxydant et comme hydratant (Wagner) ce réactif transforme, en effet, les deux liaisons éthyléniques en groupements dihydroxylés :

$$PO(OK)(O\text{-}CH^2\text{-}CH{=}CH^2)^2 + O^2 + 2H^2O$$
$$= PO(OK)(O\text{-}CH^2\text{-}CH.OH\text{-}CH^2.OH)^2$$

Il est, toutefois, impossible, quelles que soient les précautions prises, d'éviter, d'une part, la décomposition d'une partie du diéther en monoéther et, d'autre part, de réaliser la transformation complète des groupements éthyléniques en groupements dihydroxylés, de sorte, qu'en fin de compte, on obtient bien une solution aqueuse d'α.α-diglycéromonophosphate de potassium, mais cette solution est souillée d'une certaine proportion de glycérophosphate et de diallylphosphate du même métal.

Voici, à titre d'exemple, l'une de nos expériences :

A 200 cc. de solution N/2 de diallylphosphate de potassium obtenue comme il vient d'être indiqué et préalablement refroidie vers 0°, on ajoute, goutte à goutte, et en agitant, une solution également froide de 22 gr. de permanganate de potassium dans 700 cc. d'eau distillée. On abandonne au repos pendant quelques heures. On filtre à la trompe pour séparer MnO^2 formé qu'on lave à plusieurs reprises. On réunit les eaux de lavage au filtrat et on complète le volume à 1000 cc. On obtient ainsi une solution N/10 d'α.α-diglycérophosphate de potassium.

L'examen analytique de cette solution conduit aux constatations suivantes :

1° Elle contient, à peine, une trace de phosphate ;

2° Si l'on additionne 10 cc. de cette solution préalablement neutralisée, d'une solution de brome N/2, il faut utiliser 0cc,50 de cette dernière liqueur pour obtenir une coloration jaune persistante ;

3° De même, il faut employer $0^{cc},5$ de solution N/5 d'acide sulfurique, pour passer, sur une prise d'essai de même importance, de la neutralité à la phtaléine à la neutralité à l'hélianthine.

De sorte que si l'on admet que la totalité du monoéther présent dans la liquéur est du glycérophosphate de potassium (1) (il pourrait aussi s'y trouver un peu de monoallylphosphate de potassium), il y a lieu de conclure que cette liqueur renferme 83,75 0/0 de son phosphore à l'état d'α.α-diglycéromonophosphate, 6,25 0/0 à l'état de diallylphosphate non transformé et 10 0/0 à l'état de glycérophosphate de potassium.

On a tenté d'isoler l'α.α-diglycéromonophosphate de potassium. La liqueur a été neutralisée au moyen de Q. S. d'acide sulfurique, puis évaporée dans le vide en consistance de sirop, qu'on a repris par un peu d'alcool à 60 0/0. On a ajouté un volume égal d'alcool à 95 0/0, puis on a abandonné le mélange au repos. Au bout de 24 heures, on a filtré pour séparer les cristaux de sulfate de potassium formés et évaporé à nouveau le filtrat. On a obtenu ainsi, après séjour prolongé dans le vide sulfurique, un résidu solide à peine coloré, extrêmement soluble dans l'eau et dans l'alcool méthylique, d'une déliquescence telle qu'il suffit de l'abandonner quelques secondes à l'air pour qu'il prenne la consistance sirupeuse et auquel l'analyse attribue une composition voisine de celle de l'α.α-diglycéromonophosphate de potassium :

P 0/0 = 10,85; 10,90

(Prise d'essai : $0^{gr},1880$, $P^2O^7Mg^2$ obtenu : $0^{gr},1895$)

(— : $0^{gr},5052$, — : $0^{gr},1972$)

P 0/0 calculé pour	Monoéther glycérophosphorique	12,50
	Diéther diglycéromonophosphorique.	10,91
	Monoéther allylique.....	14,18
	Diéther allyliquo	14,35

Toutes nos tentatives en vue de faire cristalliser ce produit ont échoué. Nous n'en avons été qu'à demi surpris étant donnée la difficulté bien connue avec laquelle cristallisent nombre de dérivés de la glycérine, difficulté qui rend particulièrement ingrates les recherches dans certaines séries de composés dérivés de ce corps (il s'est écoulé soixante années entre la découverte des glycérophosphates et l'époque à laquelle on est arrivé à faire cristalliser

(1) Cette hypothèse est d'ailleurs sans importance aucune sur la suite.

ces éthers). Nous pensons, toutefois, que cet échec peut être attribué à la présence de traces d'impuretés (monoéther glycérique, mono et diéther allylique) dans le produit que nous avons eu en main et nous consacrons actuellement nos efforts à l'étude de nouveaux processus synthétiques susceptibles de nous conduire à l'obtention d'un produit pur ou du moins facile à purifier.

Quoi qu'il en soit d'ailleurs, que nous ayons été en possession de produit pur ou de produit souillé de quelques impuretés, une conclusion certaine découle de cette seconde partie de ce travail : c'est la remarquable stabilité en solution aqueuse neutre et à l'état de sel de potassium du diéther α.α-diglycéromonophosphorique.

Cette stabilité peut être facilement mise en évidence, soit à partir de la solution aqueuse du produit obtenu ci-dessus, soit directement à partir de la liqueur de réaction de MnO^4K sur le diallylphosphate de potassium, préalablement neutralisée. *Cette solution ou cette liqueur peuvent être, en effet, soumises à l'ébullition prolongée ou même chauffées à l'autoclave à 120° sans qu'il en résulte trace d'hydrolyse.*

Vient-on, au contraire, à les chauffer en présence d'acide ou d'alcali, l'hydrolyse ne tarde pas à se produire :

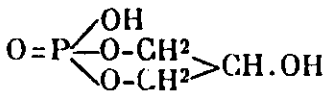
$$PO(OK)(O\text{-}CH^2\text{-}CH.OH\text{-}CH^2.OH)^2 + K.OH$$
$$= PO(OK)^2(O\text{-}CH^2\text{-}CH.OH\text{-}CH^2.OH) + C^3H^5(OH)^3$$

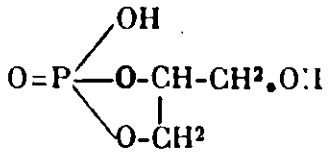
***

En résumé, le problème des *diéthers glycéromonophosphoriques*, se pose maintenant ainsi :

En faisant abstraction des isomères stéréochimiques, la théorie prévoit l'existence de cinq de ces corps *dont l'instabilité était classiquement admise jusqu'à ce jour :*

2 diéthers monoglycéromonophosphoriques :

l'acide α.γ-monoglycéromonophosphorique : 

l'acide α.β — — : 

3 diéthers diglycéromonophosphoriques :

l'acide α.α-diglycéromonophosphorique : $O=P\begin{cases}OH\\ O\text{-}CH^2\text{-}CH.OH\text{-}CH^2.OH\\ O\text{-}CH^2\text{-}CH.OH\text{-}CH^2.OH\end{cases}$

l'acide β.β — — : $O=P\begin{cases}OH\\ O\text{-}CH<\begin{matrix}CH^2.OH\\ CH^2.OH\end{matrix}\\ O\text{-}CH<\begin{matrix}CH^2.OH\\ CH^2.OH\end{matrix}\end{cases}$

l'acide α.β — — : $O=P\begin{cases}OH\\ O\text{-}CH^2\text{-}CH.OH\text{-}CH^2.OH\\ O\text{-}CH<\begin{matrix}CH^2.OH\\ CH^2.OH\end{matrix}\end{cases}$

Il résulte de ce travail et de mes précédentes recherches, qu'*à l'état de sel alcalin et en solution aqueuse neutre*, deux de ces cinq diéthers, l'acide α.γ-monoglycéromonophosphorique et l'acide α.α-diglycéromonophosphorique, sont, au contraire, d'une très grande stabilité. Or, il est remarquable que dans ces deux diéthers les groupements alcooliques éthérifiés sont tous primaires. La question se pose donc de savoir si la stabilité des diéthers glycéromonophosphoriques est conditionnée par la fonction primaire des oxhydriles éthérifiés, c.-à-d. si sont seuls stables le premier et le troisième des cinq diéthers ci-dessus à l'exclusion des trois autres, dans lesquels l'éthérification porte sur un oxhydrile secondaire au moins.

Note complémentaire. — Je n'ai eu connaissance que postérieurement à la rédaction de ce mémoire, tout au moins dans ses détails, d'un travail posthume d'Emil Fischer publié en 1920 par le Dr Pfähler et relatif à la synthèse des glycérides α (*D. ch. G.*, t. 53, p. 1606-1621, 1920). Au cours de ce travail, l'illustre savant allemand a été conduit à s'occuper du diéther α.α-diglycéromonophosphorique (*loc. cit.*, p. 1618-1620). Ses résultats, *obtenus par une voie tout à fait différente de la mienne*, sont en parfait accord avec les miens. Fischer est parti de l'acide α.α-diacétoneglycérophosphorique (obtenu lui-même par action de $POCl^3$ sur l'acétone-glycérine $CH^2.OH\text{-}CH\text{———}CH^2$ en présence de pyridine) dont l'hydrolyse sulfurique ménagée conduit à l'acide α.α-diglycéromonophosphorique. Fischer a préparé l'α.α-diglycéromonophosphate de baryum qui, comme mon sel de potassium, s'est révélé parfaitement stable et réfractaire à tous les essais de cristallisation.

N° 69. — Décomposition des cétones aliphatiques; par M. Alphonse MAILHE.

(26 6.1922.)

On sait que les cétones aliphatiques sont des corps très stables qui prennent naissance par catalyse des acides au contact d'oxydes métalliques, thorine, oxyde de fer, oxyde de cadmium, etc., ou de carbonate de chaux, chauffés entre 400° et 500°. J'ai montré dans un travail antérieur (1), que la décomposition catalytique des acides gras inférieurs, effectuée au contact d'un catalyseur formé d'alumine et de cuivre électrolytique industriel, chauffé entre 600 et 650°, ne produit qu'une petite quantité de cétone. Les gaz formés pendant la réaction renferment une dose importante d'oxyde de carbone. L'étude de la décomposition de l'isovalérone exposée dans ce travail, m'a montré que ce gaz oxycarboné provient de la décomposition de la majeure partie de la cétone et qu'il se produit en même temps de l'hydrogène et des carbures éthyléniques et forméniques. J'ai été amené ainsi à examiner la manière dont se comportaient les différentes cétones aromatiques au contact du cuivre-alumine à des températures comprises entre 600 et 650° :

1° *Méthylisopropylcétone*. La décomposition de la *méthylisopropylcétone*, $CH^3COCH(CH^3)^2$, sur cuivre-alumine, à une température voisine de 600°, se fait d'une manière totale en produits gazeux, sans qu'il soit possible de recueillir une notable portion de liquide par condensation.

La composition du gaz formé est la suivante :

	0/0
CO	28.8
C^nH^{2n}	24.0
C^nH^{2n-2}	12.5
CH^4	7.5
H	27.0

Ces gaz, dirigés dans un flacon laveur renfermant du brome, le décolorent rapidement. Après traitement du produit par la soude diluée, on obtient un liquide bouillant à 141°. C'est le dibromo-1.2-propane, $CH^3CHBr.CH^2Br$.

(1) Décomposition catalytique des acides inférieurs. *Bull. Soc. chim.* (4), t. 21, mémoire n° 46.

La méthylisopropylcétone s'est décomposée en trois tronçons CH^3, CO, $CH(CH^3)^2$. Ce dernier a perdu à son tour de l'hydrogène pour donner du propène. L'hydrogène a saturé une partie des résidus CH^3 et $CH(CH^3)^2$ pour donner du méthane et du propane. Ces résidus ont d'ailleurs subi une décomposition partielle avec mise en liberté d'hydrogène, ce qui explique le fort pourcentage de ce dernier gaz.

2° *Méthylisobutylcétone.* La *méthylisobutylcétone*, $CH^3COCH^2CH(CH^3)^2$, a fourni par sa décomposition entre 590 et 600°, une petite quantité de liquide bouillant avant 80°, absorbant fortement le brome et se dissolvant complètement dans l'acide sulfurique en produisant un grand échauffement; il en résulte un liquide visqueux noir. Il se dégage en même temps pendant la destruction de la cétone une importante quantité de gaz dont la composition est la suivante :

	0 0
CO	24.2
C^nH^{2n}	17.2
C^nH^{2n+2}	14.0
CH^4	15.3
H	28.5

Si l'on fait barboter ces gaz dans du brome, les carbures éthyléniques se dissolvent et le liquide que l'on obtient bout à peu près entièrement à 149°. C'est le *bibromure d'isobutyle*, $CH^2Br.CBr.(CH^3)^2$.

Comme dans le cas précédent, la méthylisobutylcétone s'est scindée en trois tronçons, et l'un d'eux, le résidu isobutyle, a fourni par perte d'hydrogène de l'*isobutylène*.

3° *Méthylbutylcétone.* Lorsqu'on effectue la décomposition de la *méthylbutylcétone*, $CH^3COCH^2CH^2CH^2CH^3$, sur cuivre-alumine à 600-650°, le dégagement gazeux est abondant. Ce gaz a pour composition :

	0 0
CO	18.9
C^nH^{2n+2}	16.5
C^nH^{2n}	33.0
CH^4	23.5
H	8.0

En le faisant barboter dans du brome, on obtient un liquide qui fournit, par rectification, du bibromure d'éthylène, du bibromopropane constituant la majeure partie du produit et une faible proportion de bibromobutane, bouillant à 165°. En même temps

qu'il se forme des produits gazeux, on condense une petite portion de liquide, renfermant en outre une certaine quantité de méthylbutylcétone non transformée, une faible proportion d'un produit volatil, bouillant au-dessous de 90°, de densité $D_{20} = 0,8181$, absorbant fortement le brome, noircissant par l'acide sulfurique qui le dissout complètement et produisant un grand échauffement avec le bisulfite de soude, sans qu'il se forme une combinaison cristallisée. Son odeur est forte et pique le nez. 40 grammes de méthylbutylcétone ont fourni à peine 3 cc. de ce produit. Une plus grande quantité sera nécessaire pour l'identifier complètement.

4° *Méthylisoamylcétone*. La méthylisoamylcétone, $CH^3CO.CH^2CH^2CH(CH^3)^2$, a été préparée par catalyse d'un mélange d'acide acétique et d'acide méthyl-2-pentanoïque que j'avais préparé à partir du bromure d'isoamylmagnésium. C'est un liquide bouillant à 144°, possédant l'odeur des autres cétones mixtes. En effectuant sa décomposition sur du cuivre-alumine à 630-650°, il y a destruction à peu près complète en produits gazeux dont la composition est la suivante :

	0 0
CO	20.1
C^nH^{2n}	39.2
C^nH^{2n+2}	16.7
CH^4	7.0
H	16.7

La rectification des dérivés bromés obtenus en faisant barboter les gaz dans le brome, fournit du bibromure de propylène, du bibromure d'isobutylène et du bibromure d'isoamylène, bouillant à 170°.

La méthylisoamylcétone s'est scindée encore de chaque côté de l'oxyde de carbone et le résidu isoamyle s'est partiellement égrené en résidus plus simples, tels que le propylène et l'isobutylène.

5° *Isobutyrone*. La décomposition de l'isobutyrone effectuée dans les mêmes conditions que pour les précédentes cétones à 650° a fourni un dégagement de gaz abondant dont la composition est la suivante :

	0 0
CO	30.9
C^nH^{2n}	39.0
C^nH^{2n+2}	15.9
CH^4	11.1
H	3.7

Ces gaz sont formés surtout de propylène, que l'on identifie faci-

lement par sa transformation en bromure de propylène, bouillant à 141°, lorsqu'on les fait barboter dans du brome.

6° *Isopropylisobutylcétone*. Au contact de cuivre-alumine, vers 600°, l'*isopropylisobutylcétone* $(CH^3)^2CH.CO.CH^2CH(CH^3)^2$, se décompose d'une manière sensiblement totale en donnant à peu près exclusivement des produits gazeux qui ont pour composition :

	0/0
CO	26.8
C^nH^{2n}	15.3
C^nH^{2n+2}	35.3
CH^4	11.1
H	11.3

En faisant barboter ces gaz dans du brome, l'on obtient un liquide lourd d'où l'on peut isoler par rectification :

1 p. de bromure d'éthylène....	CH^2BrCH^2Br
6 p. de bromure de propylène.	$CH^3CHBrCH^2Br$
3 p. de bromure d'isobutylène.	$(CH^3)^2CBrCH^2Br$

La production de ces composés montre que la scission de la molécule d'isopropylisobutylcétone, s'est faite d'une manière régulière autour du carbonyle et que c'est principalement le résidu isobutyle qui s'est ensuite égrené en partie pour donner une certaine quantité d'éthylène.

Nous devons remarquer que la proportion des carbures éthyléniques formés dans cette réaction est plus faible que dans le cas de l'isovalérone, tandis que celle des carbures forméniques est beaucoup plus élevée. Mais en comparant ces résultats à ceux qu'a fournis la décomposition de l'isovalérone $[(CH^3)^2CH.CH^2]^2CO$, on constate qu'ils sont de même nature. Il n'est pas douteux que les différences dans les proportions des carbures éthyléniques trouvés dans les divers cas, tiennent aux différences de températures du catalyseur;

7° *Œnanthone*. La décomposition de l'œnanthone, $C^6H^{13}.CO.C^6H^{13}$, a lieu aisément entre 600-650°. Il se forme une petite quantité de produits liquides qui absorbent fortement le brome et des gaz dont la composition est la suivante :

	0/0
CO	21.4
C^nH^{2n}	43.1
C^nH^{2n+2}	13.6
CH^4	7.4
H	13.6

Lorsqu'on les fait barboter dans du brome, la décoloration s'effectue

rapidement. Du produit bromé obtenu on isole par rectification du bromure d'éthylène, du bromure de propylène en quantité notable, du bromure de butylène et il reste après séparation de ces trois composés une faible proportion de liquide qui distille en perdant de l'acide bromhydrique. Il renferme des dérivés bromés de carbures éthyléniques supérieurs. On voit que les résidus C^6H^{13} qui se sont séparés du carbonyle, se sont égrénés en donnant des carbures éthyléniques de richesse carbonée moindre.

Conclusions. — Ces résultats montrent que les cétones aliphatiques peuvent être décomposées facilement entre 600-650°, au contact de cuivre-alumine, en donnant surtout des produits gazeux. Il y a scission de la molécule autour de l'oxyde de carbone qui est ainsi libéré en même temps que les deux résidus R et R' qui y sont attachés.

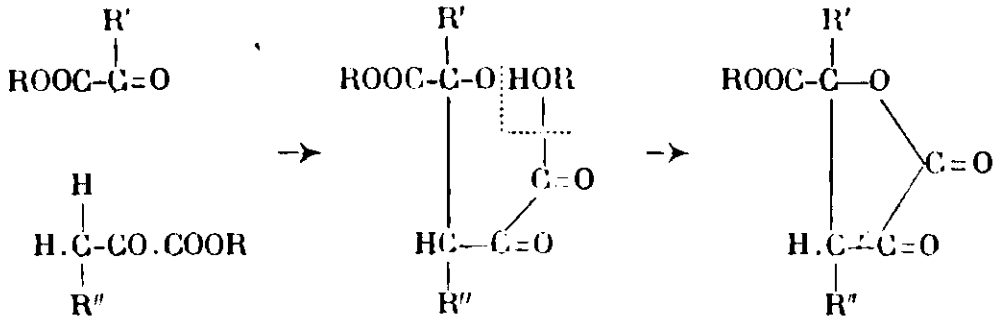
Ces deux résidus peuvent se saturer par de l'hydrogène, ou en perdre pour donner un carbure éthylénique. Lorsqu'ils sont trop compliqués, ils se scindent en résidus plus simples.

Lorsqu'on élève la température, la composition des gaz dégagés varie. Il suffit d'une augmentation de 20 à 30°, pour voir changer la nature des gaz.

N° 70. — Recherches sur l'éther phénylpyruvique; par MM. H. GAULT et R. WEICK.

(2.5.1922.)

L'éther phénylpyruvique $C^6H^5.CH^2.CO.COOC^2H^5$ appartient à la série des éthers α-cétoniques. Les éthers sels des α-cétomonoacides et des α-cétodiacides acycliques donnent lieu à une réaction tout à fait générale et qui a été plus spécialement étudiée par l'un de nous (1). Sous l'influence de divers agents de condensation, ces éthers se lactonisent par élimination d'une molécule d'alcool entre deux molécules d'éther cétonique :



(1) *C. R.*, 1911, t. **153**, p. 107; 1912, t. **154**, p. 439; 1913, t. **157**, p. 135; 1914, t. **158**, p. 632, 711; 1914, t. **159**, p. 256.

Cette lactonisation s'effectue facilement en particulier sous l'action de l'éthylate de sodium, de l'acide sulfurique, de l'acide chlorhydrique et des amines. Elle a été étudiée en détails sur l'éther pyruvique, les éthers α-cétoadipique, α-cétoglutarique et enfin sur l'éther α-cétosuccinique dont la transformation en lactone oxalocitrique avait été signalée dès 1895 par Wislicenus (1).

Le but initial que nous nous sommes proposé dans ce travail était d'étendre les résultats obtenus jusqu'à présent à un éther α-cétonique renfermant un radical aromatique. L'éther le plus simple qui remplisse cette condition et qui soit en même temps susceptible de se lactoniser est l'éther phénylpyruvique.

Au moment où nous avons entrepris ces recherches (2) et en raison de la difficulté que présentaient pour nous à cette époque des recherches bibliographiques complètes nous n'avions pas eu connaissance que cet éther eût été déjà préparé, alors qu'en réalité il avait été isolé en 1916 par J. Bougault (3). Nous nous sommes donc astreints à rechercher une méthode de préparation qui fournit l'éther phénylpyruvique avec un rendement permettant de l'utiliser comme matière première.

Nous avons pu réaliser cette préparation à partir de l'éther cyanophénylpyruvique $C^6H^5CH(CN).CO.COOC^2H^5$ d'une façon simple et avec un rendement très satisfaisant. Au cours de ces recherches nous avons découvert l'existence de trois formes isomériques de cet éther, dont une seule avait été déjà préparée par J. Bougault. C'est le premier exemple que l'on connaisse de l'existence de trois isomères nettement différents dans la série des éthers α-cétoniques.

Dans ces conditions, abandonnant provisoirement nos recherches sur la lactonisation de l'éther phénylpyruvique, nous avons approfondi l'étude de ses isoméries et ce sont les résultats que nous avons obtenus dans cette voie, qui forment le sujet principal de ce mémoire.

Le présent travail comprend cinq chapitres principaux :

I. Préparation de l'éther phénylpyruvique.

II. Les trois formes isomériques de l'éther phénylpyruvique.

III. Étude chimique des trois éthers phénylpyruviques.

IV. Influence de la nature des radicaux substituants de l'éther pyruvique.

V. Étude réfractométrique des trois éthers phénylpyruviques.

(1) *D. ch. G.*, 1895, t. **28**, p. 790.

(2) A la réouverture de l'Université française de Strasbourg.

(3) *C. R.*, 1916, t. **162**, p. 760.

I. — Préparation de l'éther phénylpyruvique.

A. — *Éther cyanophénylpyruvique* $C^6H^5-\underset{\underset{CN}{|}}{CH}-CO-COOC^2H^5$

L'éther cyanophénylpyruvique a été préparé pour la première fois par Erlenmeyer (1), qui l'a obtenu en condensant le cyanure de benzyle avec l'oxalate d'éthyle en présence d'éthylate de sodium en milieu alcoolique.

Le rendement indiqué est de 55 0/0 environ. R. Hemmerlé (2), en employant la même méthode de préparation, indique un rendement de 87 0/0.

Nous avons opéré nous-mêmes dans les conditions suivantes:

Dans un ballon de 3 litres, muni d'un réfrigérant puissant, surmonté d'un tube à chlorure de calcium, — le tout parfaitement sec, — on introduit une molécule (23 gr.) de sodium en poudre, en suspension dans 1700 à 1800 cc. d'éther absolu. On ajoute par portions une molécule (46 gr.) d'alcool absolu et on obtient ainsi une suspension d'éthylate de sodium dans l'éther. On verse par le réfrigérant et par portions une molécule (146 gr.) d'oxalate d'éthyle. Si la réaction devient trop violente, on refroidit le ballon en le plongeant dans l'eau. Lorsqu'elle est complètement terminée, on introduit en une seule portion une molécule (118 gr.) de cyanure de benzyle. On abandonne le mélange à la température du laboratoire, en l'agitant de temps en temps, pendant 72 heures. Le sel de sodium de l'éther cyanophénylpyruvique précipité est essoré, puis dissous dans l'eau. La solution est épuisée à l'éther pour éliminer les produits non entrés en réaction. On décante la solution aqueuse et on la verse dans l'acide sulfurique 20 0/0. L'éther cyanophénylpyruvique précipite en cristaux jaunâtres qui, essorés et lavés, fondent à 129°,5. L'éther obtenu, quoique pur, comme le montre le point de fusion, est cependant insuffisamment sec. Pour le transformer en matière directement utilisable, il suffit de le dissoudre dans l'éther et, après décantation de la couche aqueuse, de sécher la solution éthérée sur le sulfate de sodium. Par évaporation de l'éther, l'éther cyanophénylpyruvique cristallise en une masse jaunâtre fondant à 129°,5 et c'est ce produit qui a servi de point de départ à tous nos essais.

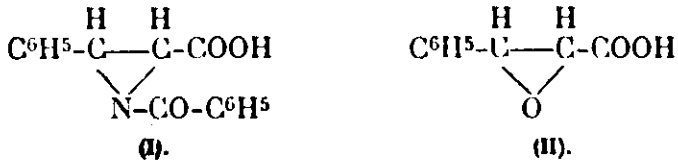
Le rendement atteint 80 à 85 0/0.

(1) *A.*, 1892, t. 271, p. 173.

(2) *Thèse* : Sur l'acide diphénylpyruvique, Paris 1917, p. 5.

B. — *Saponification de l'éther cyanophénylpyruvique par l'acide sulfurique à température ordinaire.*

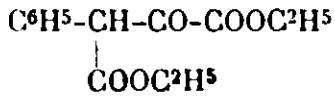
I. *Acide phénylpyruvique.* — L'acide phénylpyruvique est connu depuis 1883. Plœchl (1), en saponifiant l'acide benzoylimidocinnamique (I) par l'acide chlorhydrique, l'a isolé pour la première fois et lui a attribué la formule d'un acide phénylglycidique (II) :



(I). (II).

erreur qui fut ultérieurement rectifiée par Erlenmeyer.

L'acide phénylpyruvique a été également obtenu, suivant la méthode de Wislicenus (2), par dédoublement cétonique de l'éther phényloxalacétique :



au moyen de l'acide sulfurique dilué. Erlenmeyer, en reprenant les travaux de Plœchl et en comparant les corps obtenus par ce dernier auteur et par Wislicenus, conclut à leur identité (3). Il indique dans un autre travail (4) les conditions dans lesquelles il faut se placer pour préparer l'acide phénylpyruvique à partir de l'éther cyanophénylpyruvique; en chauffant ce dernier corps pendant 12 heures à reflux avec un excès d'acide sulfurique dilué (1 acide : 2 eau), il a obtenu l'acide phénylpyruvique avec un rendement de 46,3 0/0 (35 gr. d'acide à partir de 100 gr. d'éther cyanophénylpyruvique).

Au moment où nous avons commencé notre travail, les périodiques français parus pendant la guerre ne nous étaient pas encore accessibles. Nous n'avions donc pas connaissance des travaux effectués par J. Bougault et R. Hemmerlé sur ce même sujet (5). Ce n'est que quelques mois plus tard que nous nous sommes aperçu

(1) *D. ch. G.*, 1883, t. **16**, p. 2817.
(2) *D. ch. G.*, 1887, t. **20**, p. 592; *A.*, 1904, t. **333**, p. 228.
(3) *A.*, 1892, t. **271**, p. 174.
(4) *A.*, 1904, t. **333**, p. 228.
(5) *C. R.*, 1915, t. **160**, p. 100; 1916, t. **162**, p. 758; 1918, t. **166**, p. 760; *Journ. de Ph. et de Ch.* (7e), 1914, t. **10**, p. 302; R. Hemmerlé, *Thèse* : Sur l'acide phénylpyruvique, Paris, 1917.

que la plupart des essais dont la description va suivre dans ce chapitre, avaient déjà été publiés par ces deux auteurs. Les résultats que nous avons obtenus confirment entièrement les conclusions de l'étude de J. Bougault et R. Hemmerlé. Tenant compte de ce fait qu'ils sont dus à des recherches absolument indépendantes, nous croyons devoir les résumer ici en signalant chaque fois les antériorités qui existent sur certains points.

Essais préliminaires. — Pour nous rendre compte de la marche de la réaction entre l'éther cyanophénylpyruvique et l'acide sulfurique concentré, nous avons effectué une série d'essais préliminaires.

Essais I à III. — Nous avons dissous, soit à la température de 0°, soit à la température ordinaire, 20 à 22 gr. d'éther cyanophénylpyruvique rigoureusement sec dans 50 gr. d'acide sulfurique concentré ($d = 1,85$). Après une durée de contact variant de 12 à 30 jours, nous avons versé sur de la glace le mélange sulfurique. Il se précipite un corps jaune solide fondant entre 150° et 155°, dont la solution alcoolique est colorée en vert par le perchlorure de fer, et dont les analyses successives ne nous ont pas donné de résultats concordants.

Dosage de C et H. — Subst., 0gr,2919, 0gr,2520; 0gr,1952; 0gr,3101; 0gr,1981; CO^2, 0gr,5910; 0gr,6739; 0gr,4507; 0gr,6985; 0gr,4640; H^2O, 0gr,0910; 0gr,0753; 0gr,0646; 0gr,0947; 0gr,0628; C 0/0, 63.47; 63.96; 62.97; 61.43; 63.88; H 0/0, 3.48; 3.34; 3.70; 3.46; 3.50.

Le produit obtenu au cours de l'essai III renferme en outre de l'azote.

Dosage de N. — Subst., 0gr,2494; N, 4cc,3. T = 15°,9; H = 755 mm. T = 18°9; N 0/0, 2.91.

Essai IV. — Nous avons, dans cet essai, prolongé la durée de contact entre l'éther cyanophénylpyruvique et l'acide sulfurique, pensant pouvoir ainsi déplacer la réaction de manière qu'elle fournisse un corps unique.

On dissout 120 gr. d'éther cyanophénylpyruvique dans 300 gr. d'acide sulfurique ($d = 1,85$). La solution limpide se solidifie partiellement au bout de 72 heures. Après 20 jours, la masse solide est essorée et reprise à l'éther. La solution éthérée est lavée à l'eau puis séchée sur le sulfate de sodium. Le produit solide, obtenu après évaporation de l'éther, fond très mal entre 170° et 200°. C'est très certainement un mélange. Par épuisements successifs avec plusieurs solvants, benzène à chaud, eau à la tem-

pérature ordinaire, eau à l'ébullition, nous avons essayé d'effectuer une séparation des divers produits formés dans la réaction.

Épuisement au benzène à chaud. — Par évaporation du benzène, nous avons obtenu des aiguilles jaunâtres, devenant blanches après deux cristallisations successives dans le chloroforme et fondant vers 160°. Les analyses ne nous ont pas fourni de chiffres concordants.

Dosage de C et H. — Subst., 0gr,3343; 0gr,2513; 0gr,2510; CO^2, 0gr,7199; 0gr,5700; 0gr,5766; H^2O, 0gr,1066; 0gr,0730; 0gr,0680; C 0/0, 58.73; 61.86; 62.65; H 0/0, 3.56; 3.25; 3.03.

Épuisement par l'eau à la température ordinaire. — Nous avons épuisé quatre fois. Après chaque épuisement, nous avons essoré le plus rapidement possible. Chaque filtrat reste limpide pendant quelques minutes. Dans les trois premiers, à l'exclusion du quatrième, il se forme ensuite un précipité d'aiguilles blanc jaunâtre fondant à 160°. La quantité obtenue après recristallisation dans l'eau suffisait pour en effectuer une seule analyse :

Dosage de C et H. — Subst., 0gr,2065; CO^2, 0gr,5035; H^2O, 0gr,0873; C 0/0, 66.50; H 0/0 4.73. — Calculé pour l'acide phénylpyruvique $C^9H^8O^3$: M = 164; C 0/0, 65.85; H 0/0, 4.88.

Ce résultat analytique ne permet pas de conclure à l'identité des deux corps.

Épuisement par l'eau bouillante. — Toutes les solutions abandonnent par refroidissement un composé unique jaune fondant à 213°.

Ces divers essais (II, III et IV) nous montrent d'une manière certaine, que l'action de l'acide sulfurique concentré sur l'éther cyanophénylpyruvique donne naissance, dans les conditions où nous nous sommes placés, non pas à un composé unique mais bien à un mélange de corps.

Dans les essais précédents, nous avons progressivement augmenté la durée d'action de l'acide sulfurique. Dans les essais qui suivent, nous l'avons au contraire diminuée et nous sommes parvenus à distinguer les diverses phases de la réaction.

II. *Amide phényloxalacétique.*

$$\begin{array}{l} C^6H^5 - CH - CO - COOC^2H^5 \\ \qquad\quad\ \ | \\ \quad\ \ O = C - NH^2 \end{array}$$

On dissout 100 gr. d'éther cyanophénylpyruvique dans 250 cc. d'acide sulfurique ($d = 1,85$) en refroidissant continuellement à

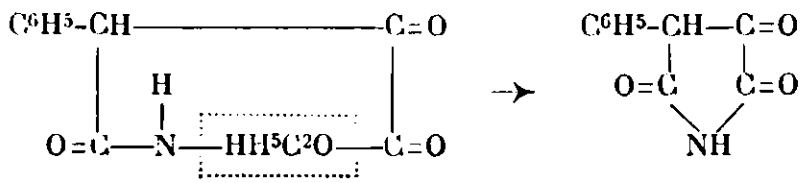
l'aide d'un mélange réfrigérant glace et sel. Dès que la dissolution est complète, on verse la solution sulfurique sur de la glace; il se précipite un produit jaunâtre, difficile à séparer. On reprend le tout avec une très grande quantité d'éther. La solution éthérée, lavée et séchée, puis évaporée, abandonne des cristaux blancs fondant à 108° et dont la solution alcoolique est colorée en *rouge* par le perchlorure de fer. Rendement brut 112 gr. Après recristallisation, le corps a été soumis à l'analyse.

Dosage de C et H. — Subst., 0gr,3854; 0gr,3294; CO^2, 0gr,8650; 0gr,7374; H^2O, 0gr,2005; 0gr,1698; C 0/0, 61.21; 61.05; H 0/0, 5.82; 5.76.

Dosage d'N. — Subst., 0gr,4311; N = 22cc,8, 18°,5; H = 754 mm.; 18°5; N 0/0, 5.99. — Calculé pour $C^{12}H^{13}O^4N$: M = 235; C 0/0, 61.27; H 0/0, 5.53; N 0/0, 5.96.

La méthode de préparation, les analyses et les réactions de transformation auxquelles nous avons soumis ce produit, fixent sa constitution : c'est l'amide phényloxalacétique, que ce procédé nous permet d'obtenir à l'état de pureté absolue. Nous rappelons à ce propos, que J. Bougault (1) l'a obtenu à l'état de mélange avec l'imide phénylhydroxymaléique. Il indique en particulier comme point de fusion environ 100° alors que nous avons toujours eu, après recristallisation, un point de fusion très net à 108°.

Cyclisation en imide phénylhydroxymaléique (2). — Maintenu pendant une heure au bain d'huile à une température de 180° à 195°, l'amide phényloxalacétique perd de l'alcool et se transforme en un corps jaune fondant à 213°, dont la solution alcoolique est colorée en vert par le perchlorure de fer et que nous avons identifié avec l'amide phénylhydroxymaléique.



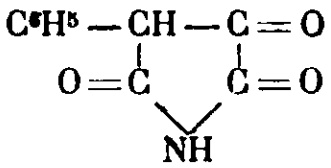
Cette même transformation se produit si on chauffe l'amide phényloxalacétique pendant 48 heures au bain-marie avec un excès d'acide chlorhydrique dilué.

Dédoublement en amide phénylacétique. — En traitant l'amide phényloxalacétique par la potasse caustique diluée, nous avons pu la transformer en amide phénylacétique : $C^6H^5—CH^2—CONH^2$.

(1) *Journ. de Ph. et de Ch.* (7), 1914, t. 10, p. 302.
(2) Voir J. Bougault, *loc. cit.*

3 gr. d'amide phényloxalacétique sont dissous dans 1gr,5 de potasse caustique (en solution 1/10). Au bout de peu de temps la solution rouge orangée commence à cristalliser. Après 12 heures, on sépare par essorage les cristaux blancs qui se sont formés. Ils fondent à 154° et ce point de fusion se maintient après mélange avec l'amide phénylacétique témoin.

III. *Imide phénylhydroxymaléique*



Au cours de la réaction de l'acide sulfurique sur l'éther cyanophénylpyruvique, nous avons isolé dans les dernières eaux d'épuisement du mélange un produit jaune fondant à 213° (voir plus haut) qui, soluble dans le carbonate et le bicarbonate de sodium, est reprécipité de ces solutions alcalines par les acides minéraux.

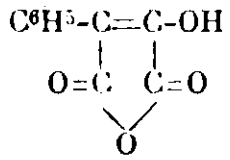
Dosage de C et H. — Subst., 0gr,2013; CO^2, 0gr,4686; H^2O, 0gr,0759; C 0/0, 63.49; H 0/0, 4.22.

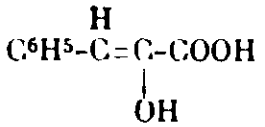
Dosage d'N. — Subst., 0gr,2410; N = 15cc,8, 18°,1; H = 749mm,2, 18°,1; N 0/0, 7.41. — Calculé pour $C^{10}H^7O^2N$: M = 189; C 0/0, 63.49; H 0/0, 3.71; N 0/0, 7.41.

Ces résultats analytiques nous permettent de rapprocher ce corps de l'imide phénylhydroxymaléique.

Toutes les propriétés de ce composé correspondent d'ailleurs aux propriétés du produit que Volhard et Henke ont obtenu en traitant à l'ébullition l'éther cyanophénylpyruvique en solution alcoolique par l'acide chlorhydrique aqueux (1). Sa constitution est nettement établie et il s'agit bien de l'imide phénylhydroxymaléique.

IV. *Anhydride phényloxalacétique* (2) *et acide phénylpyruvique :*





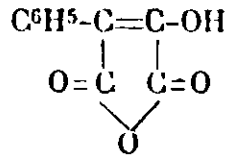
On dissout, en refroidissant par un mélange de glace et de sel, 5 gr. d'éther cyanophénylpyruvique dans 15 gr. d'acide sulfurique (*d* : 1.85). Après 18 heures, le mélange est directement repris à l'éther en évitant tout traitement par l'eau. Il reste un produit blanc insoluble que nous avons reconnu être du sulfate d'ammo-

(1) *A.*, 1894, t. **282**, p. 77.
(2) Voir page 873, note (1).

nium. La solution éthérée, lavée à l'eau glacée jusqu'à disparition de la réaction de l'acide sulfurique, puis séchée sur le sulfate de sodium et enfin évaporée, nous a fourni un produit solide jaune fondant vers 160°. En traitant ce corps par le chloroforme à l'ébullition, il se sépare une petite quantité de l'imide phénylhydroxymaléique (F. 213°) peu soluble, la solution chloroformique abandonnant elle-même par refroidissement une petite quantité de ce même produit. Après séparation et évaporation du chloroforme, on obtient comme résidu un corps jaune exempt d'azote, fondant à 160°, qui, après une deuxième cristallisation, a été soumis à l'analyse.

Dosage de C et H. — Subst. 0gr,2283; CO^2, 0gr,5296; H^2O, 0gr,0729; C 0/0: 63,26; H 0/0: 3,57. — Calculé pour $C^{10}H^6O^4$ (M = 190) C 0/0: 63,15; H 0/0: 3,16.

Ces chiffres conduisent à attribuer à ce corps la formule de l'anhydride phényloxalacétique :



formule vérifiée par ses propriétés chimiques.

Si on traite cet anhydride par l'eau à l'ébullition, il perd de l'anhydride carbonique et se transforme en un produit incolore à réaction acide, fondant à 160°. Ce point n'est pas modifié par mélange avec un échantillon d'acide phénylpyruvique.

La semicarbazone correspondante fond à 180°, point de fusion de la semicarbazone de l'acide phénylpyruvique.

La saponification de l'éther cyanophénylpyruvique par l'acide sulfurique concentré à température ordinaire fournit donc essentiellement deux composés : l'imide phénylhydroxymaléique et l'anhydride phényloxalacétique (1). En traitant ce dernier corps par l'eau, on le transforme facilement en acide phénylpyruvique. La méthode de séparation de l'acide et de l'imide phénylhydroxymaléique a été mise au point par R. Hemmerlé (2).

V. *Théorie de la saponification de l'éther cyanophénylpyruvique par l'acide sulfurique à température ordinaire.*

Action de l'acide sulfurique concentré. — J. Bougault en donnant une théorie de cette saponification (3) admet l'existence de

(1) Voir J. Bougault, *Journ. Pharm. et Chim.* (7e série), 1914, t. 10, p. 302.
(2) *Thèse*, p. 7.
(3) *Journ. Pharm. et Chim.* (7e série), 1914, t. 10, p. 302.

produits intermédiaires de fixation de l'acide sulfurique sur l'éther cyanophénylpyruvique tels que :

En traitant par l'*eau* la solution sulfurique de l'éther cyanophénylpyruvique qui renferme ces produits intermédiaires, il a isolé l'anhydride phényloxalacétique et l'acide phénylpyruvique; en la traitant par l'*alcool éthylique*, il a obtenu l'amide phényloxalacétique et l'imide phénylhydroxymaléique. Nous avons préparé nous-même tous ces corps en traitant la solution sulfurique de l'éther cyanophénylpyruvique uniquement par l'eau.

Pour nous rendre compte de la marche de la réaction, nous avons cherché à obtenir ces produits de saponification en partant non plus de l'éther cyanophénylpyruvique lui-même, mais de l'amide phényloxalacétique et de l'imide phénylhydroxymaléique.

Action de l'acide sulfurique concentré sur l'amide phényloxalacétique. — Nous avons employé l'amide préparée d'après la méthode indiquée ci-dessus sans purification préalable et après l'avoir séchée 24 heures sur l'acide sulfurique dans le vide; elle fond dans ces conditions à 100°; sa solution alcoolique est colorée en rouge cerise par le perchlorure de fer.

On dissout dans 15 gr. d'acide sulfurique concentré (*d* : 1,85) 5 gr. d'amide phényloxalacétique en prenant toutes les précautions nécessaires pour éviter une élévation de température et une absorption d'humidité par l'acide sulfurique. Après dissolution complète, on abandonne la solution dans une fiole bien bouchée pendant 2 heures à la température du laboratoire (20°) et on la verse ensuite sur de la glace. Il se précipite un corps jaune qui, essoré, fond à 210° (3 gr.) et après recristallisation dans l'eau, à 213°. Sa solution alcoolique est colorée en vert par le perchlorure de fer. C'est l'imide phénylhydroxymaléique.

Action de l'acide sulfurique concentré sur l'imide phénylhydroxymaléique. — On ajoute à 30 gr. d'acide sulfurique (*d* : 1,85) 20 gr. d'imide phénylhydroxymaléique rigoureusement sèche qui, dans ces conditions, ne se dissout que partiellement. On abandonne pendant 16 heures le mélange dans une fiole bien bouchée à la température du laboratoire. On le verse ensuite sur de la glace. Il se précipite un corps jaune solide que l'on sépare par essorage. On récupère ainsi 10 gr. d'imide phénylhydroxymaléique non transformée. Dans le filtrat, coloré en brun rouge, nous n'avons pu

isoler aucun des produits de saponification de l'amide phényloxalacétique. Le produit brun rouge est très visqueux et résulte probablement d'une décomposition complète de l'imide phénylhydroxymaléique.

Ces deux essais nous prouvent que l'imide phénylhydroxymaléique prend naissance à partir de l'amide phényloxalacétique, fait d'ailleurs signalé par J. Bougault (1), et qu'elle est, d'autre part, un produit final de la saponification de l'éther cyanophénylpyruvique par l'acide sulfurique concentré.

Action de l'acide sulfurique dilué (99 : 1). — Nous avons voulu nous rendre compte — sans chercher à approfondir provisoirement cette étude — jusqu'à quel point une dilution de l'acide sulfurique pouvait modifier les résultats de saponification de l'éther cyanophénylpyruvique.

Dans les essais qui suivent, nous avons employé un acide sulfurique faiblement dilué : 99 gr. H^2SO^4 (*d* : 1,85) et 1 gr. H^2O.

Action de l'acide sulfurique dilué (99 : 1) sur l'éther cyanophénylpyruvique. — On dissout 10 gr. d'éther cyanophénylpyruvique en évitant toute élévation de température, dans 30 gr. d'acide sulfurique dilué. Immédiatement après dissolution, on verse une petite quantité de la solution obtenue sur de la glace. L'amide phényloxalacétique se précipite. — (F. brut : 100°; la solution alcoolique est colorée en rouge cerise par le perchlorure de fer; l'eau à l'ébullition ne donne aucun dégagement d'anhydride carbonique). — On abandonne le reste de la solution pendant 15 heures dans un vase bien bouché à la température du laboratoire. On la verse alors sur de la glace; il se précipite un corps jaune citron qu'on essore rapidement. Le produit brut fond très mal vers 98°. Il renferme des traces d'azote; sa solution alcoolique est colorée en rouge brun sale par le perchlorure de fer. Chauffé avec de l'eau à l'ébullition, le produit dégage de l'anhydride carbonique; dans la solution aqueuse cristallise un corps blanc jaunâtre qui, en milieu alcoolique, est coloré en vert par le perchlorure de fer. Après une deuxième cristallisation dans l'eau, son point de fusion est de 157° : c'est l'acide phénylpyruvique. Si on abandonne à l'air le corps jaune citron obtenu par essorage (F 98°), il perd de l'anhydride carbonique; après liquéfaction partielle intermédiaire, il repasse à l'état solide pâteux. Le nouveau produit fond vers 120°. Il se dissout dans l'eau à l'ébullition en dégageant une petite quantité d'anhydride carbonique. Dans la

(1) *Journ. Pharm. et Chim.* (7e série), 1914, t. 10, p. 307.

solution aqueuse on observe une cristallisation d'acide phénylpyruvique (F. 157°).

Au cours de cet essai, nous n'avons pu isoler ni l'amide phényloxalacétique ni l'imide phénylhydroxymaléique dans le produit brut obtenu par essorage, quoique nous eussions décélé l'azote en traces par la réaction de sodium.

Nous sommes donc conduits à admettre que le produit obtenu par saponification de l'éther cyanophénylpyruvique à l'aide d'acide sulfurique dilué, est constitué en majeure partie par l'anhydride phényloxalacétique.

Action de l'acide sulfurique dilué (99 : 1) sur l'amide phényloxalacétique. — On dissout dans 30 gr. d'acide sulfurique dilué 10 gr. d'amide phényloxalacétique. On abandonne la solution dans un vase bien bouché à la température du laboratoire pendant 15 heures. On la verse alors sur de la glace. Il se précipite un corps jaune citron qu'on essore. Le produit brut fond à 98° environ. Traité par l'eau à l'ébullition, il perd de l'anhydride carbonique et se transforme intégralement en acide phénylpyruvique.

La fraction principale du produit précipité par la glace est donc constituée par de l'anhydride phényloxalacétique.

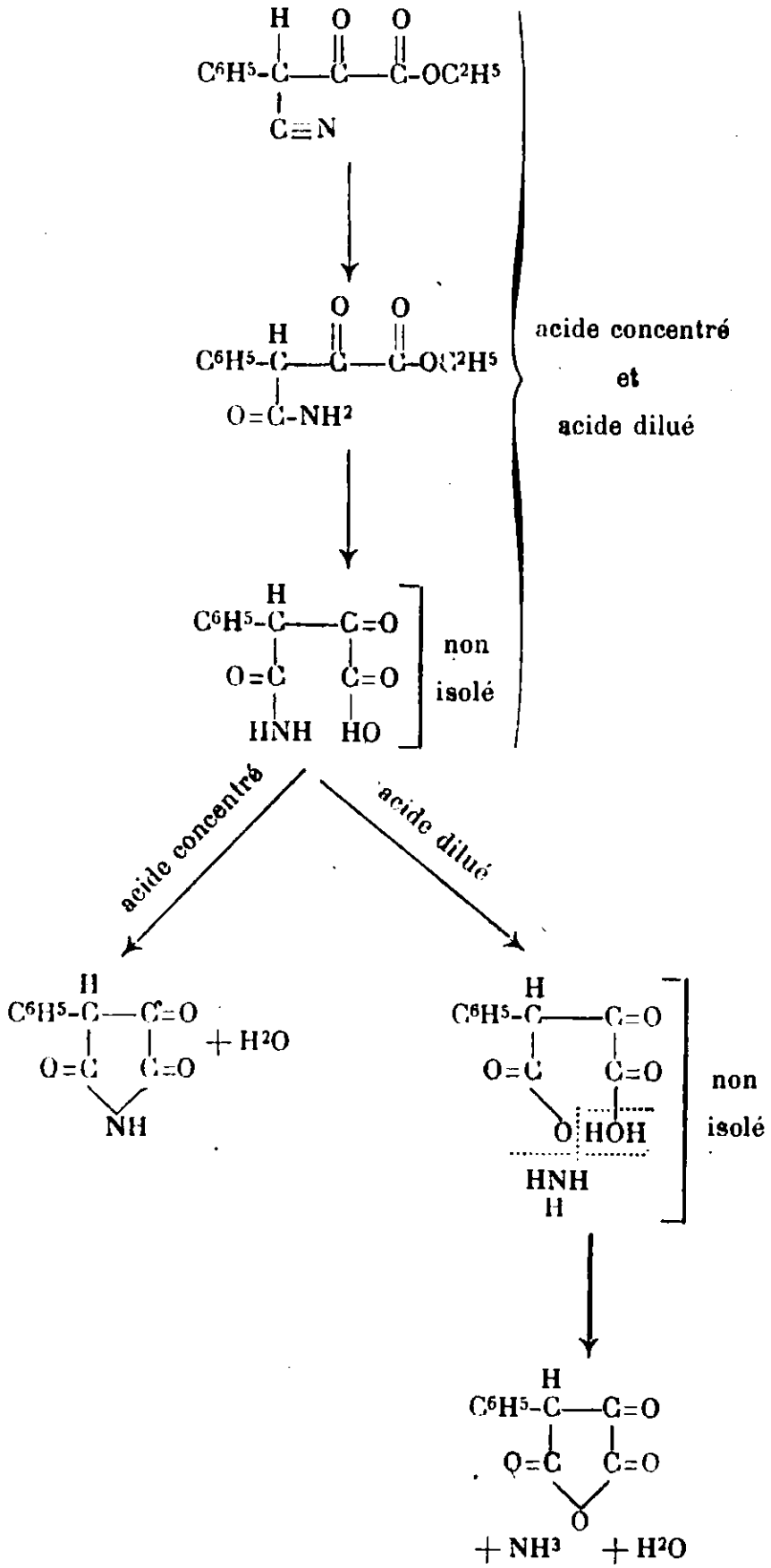
Action de l'acide sulfurique dilué (99 : 1) sur l'imide phénylhydroxymaléique. — On ajoute à la température ordinaire à 30 gr. d'acide sulfurique dilué 10 gr. d'imide phénylhydroxymaléique qui ne se dissout que partiellement. On abandonne le mélange pendant 15 heures à la température du laboratoire dans une fiole bien bouchée. On le verse alors sur de la glace. On essore le produit jaune qui s'est précipité et qui est constitué intégralement par l'imide phénylhydroxymaléique. F. brut 210°, après recristallisation dans l'eau, 213°.

Conclusions. — Les essais de saponification de l'éther cyanophénylpyruvique au moyen de l'acide sulfurique nous ont fourni les résultats suivants :

L'amide phényloxalacétique est le premier produit de saponification qu'on puisse isoler dans cette réaction, aussi bien avec l'acide sulfurique concentré qu'avec l'acide sulfurique dilué.

Dans les conditions expérimentales où nous nous sommes placés, l'anhydride phényloxalacétique ne peut pas être préparé à partir de l'imide phénylhydroxymaléique; celle-ci restant stable vis-à-vis de l'acide sulfurique soit concentré soit dilué, nous sommes conduits à admettre qu'elle constitue un produit *final* de la réaction de l'acide sulfurique sur l'éther cyanophénylpyruvique.

L'amide phényloxalacétique, par contre, réagit d'une façon net-


acide concentré
et
acide dilué
non
isolé
acide concentré
acide dilué
+ H²O
non
isolé
+ NH³
+ H²O

tement différente avec l'acide sulfurique concentré ou dilué. L'acide concentré fournit, après une durée de contact de deux heures seulement, l'imide phénylhydroxymaléique; avec l'acide dilué te produit principal de la réaction est l'anhydride phényloxalacétique. L'influence de la concentration de l'acide sulfurique sur la marche de la réaction ressort donc d'une façon très nette de nos essais.

L'acide sulfurique concentré (*d* : 1,85), après saponification de la fonction éther de l'amide phényloxalacétique, réagit ensuite comme déshydratant sur ce produit intermédiaire en fournissant l'imide phénylhydroxymaléique, tandis que l'acide dilué saponifie la fonction éther en hydratant en même temps la fonction amide; ensuite il enlève à ce produit intermédiaire et non isolé une molécule d'ammoniac avec déshydratation simultanée (voir le tableau).

Quel que soit le mécanisme réel de l'action de l'acide sulfurique sur l'éther cyanophénylpyruviquo (voir plus haut théorie de J. Bougault, page 875) il est certain que la concentration de l'acide joue un rôle très important; elle nous semble influencer la réaction dès le début. En raison de la faible dilution de l'acide employé dans nos essais, nous pensons que même de très petites quantités d'humidité absorbée par l'acide sulfurique concentré au cours de la réaction peuvent en modifier profondément les résultats.

Par contre, l'eau employée pour la précipitation des produits de saponification ne nous paraît exercer aucune influence sur la réaction. Nous croyons devoir admettre que les produits obtenus préexistent tels quels dans la solution sulfurique et que l'eau n'a d'autre action que de les rendre insolubles.

C. *Saponification de l'éther cyanophénylpyruvique par l'acide sulfurique à température élevée. — Ether phénylpyruvique.*

L'éther phénylpyruvique a été préparé pour la première fois par J. Bougault (1), qui a décrit le mode opératoire suivant (2):

0^{gr},5 d'anhydride phényloxalacétique et 0^{cc},3 d'alcool absolu sont chauffés un quart d'heure en tube scellé au bain-marie bouillant. On précipite par une solution d'acétate de soude; on amorce et on obtient l'éther phénylpyruvique sous forme cristallisée. F. brut 45°.

R. Hemmerlé (3) a préparé l'éther phénylpyruvique par éthéri-

(1) *C. R.*, 1916, t. 162, p. 760.
(2) Indication personnelle.
(3) *Thèse*, p. 20.

fication du phénylpyruvate de sodium à l'aide d'alcool éthylique en présence d'acide sulfurique concentré.

Nous avons nous-même, dans nos premiers essais et indépendamment de J. Bougault, préparé l'éther phénylpyruvique par une méthode tout à fait analogue à celle qu'il avait indiquée.

La préparation de l'éther phénylpyruvique par ces divers procédés étant assez pénible, nous avons cherché à obtenir cet éther en traitant l'éther cyanophénylpyruvique non plus directement par l'acide sulfurique à la température et la pression ordinaire, mais en présence d'un excès d'alcool absolu à température élevée et à l'autoclave.

Cette méthode que nous décrivons dans les paragraphes suivants est facile à mettre en œuvre; elle fait de l'éther phénylpyruvique une matière première aisément abordable.

Préparation de l'éther phénylpyruvique.

a) *Ether cyanophénylpyruvique, alcool absolu et acide sulfurique concentré.* — On chauffe à l'autoclave à 140°, pendant une heure, un mélange de 80 gr. (1 mol.) d'éther cyanophénylpyruvique rigoureusement sec avec 160 gr. d'alcool éthylique absolu et 36^{gr},2 (1 mol.) d'acide sulfurique (*d* : 1,85). Après refroidissement, on reprend le mélange par l'eau sans qu'il soit nécessaire de séparer le sulfate d'ammonium qui s'est déposé en gâteau cristallisé au fond du récipient. On épuise à l'éther, on lave la solution éthérée à l'eau, avec une solution saturée de bicarbonate de potassium, puis à l'acide sulfurique 20 0/0 et enfin à l'eau. On sèche sur le sulfate de sodium anhydre. Par évaporation de l'éther, on obtient 40 gr. d'éther phénylpyruvique brut sous forme d'une huile brune claire mobile. Dans la solution bicarbonatée, on précipite par l'acide sulfurique dilué 25 gr. d'imide phénylhydroxymaléique.

b) *Imide phénylhydroxymaléique, alcool absolu et acide sulfurique concentré.* — Comme nous l'avons indiqué plus haut, on obtient dans tous les essais de préparation de l'éther phénylpyruvique une proportion variable d'imide phénylhydroxymaléique. Ce composé peut prendre naissance soit à la suite d'une réaction accessoire ou bien comme produit intermédiaire.

Pour élucider cette question, nous avons soumis l'imide phénylhydroxymaléique à des essais successifs.

1. Dans le premier essai, nous avons fait subir à l'imide phé-

nylhydroxymaléique le même traitement que l'éther cyanophénylpyruvique — c'est-à-dire action de l'alcool absolu à l'autoclave en présence d'acide sulfurique concentré.

On chauffe 55 gr. (1 mol.) d'imide phénylhydroxymaléique rigoureusement sèche avec 110 gr. d'alcool absolu et 28gr,7 (1 mol.) d'acide sulfurique concentré à 140° à l'autoclave pendant une heure. Après refroidissement, on reprend par l'eau sans séparer les cristaux qui recouvrent le fond du récipient et qui ne sont autres que du sulfate d'ammonium. On épuise à l'éther et lave la solution éthérée successivement à l'eau, avec une solution saturée de bicarbonate de potassium, à l'acide sulfurique 20 0/0, à l'eau et on sèche enfin sur le sulfate de sodium anhydre. Par évaporation de l'éther, on obtient 48 gr. d'une huile brun clair qui est de l'éther phénylpyruvique brut.

2. Nous avons vérifié d'autre part, en effectuant la saponification en deux phases, que l'imide phénylhydroxymaléique constitue réellement un produit intermédiaire de la formation de l'éther phénylpyruvique.

On chauffe 40 gr. d'éther cyanophénylpyruvique (1 mol.) avec 18gr,1 d'acide sulfurique (*d* : 1,85) (1 mol.) une demi-heure à la température de 140°. Après refroidissement et évaporation de l'alcool au bain-marie dans le vide, on recueille un corps solide jaune, fondant à 213°, constitué *uniquement* par l'imide phénylhydroxymaléique. En ajoutant 80 gr. d'alcool absolu dans le vase à précipiter et en continuant à chauffer une demi-heure à l'autoclave à 140° on obtient, comme les essais antérieurs le faisaient prévoir, 20 gr. d'éther phénylpyruvique brut et 8 gr. d'imide non transformée.

c) *Ether cyanophénylpyruvique, alcool absolu et acide sulfurique dilué* (*99 : 1*). — On ajoute à 20 gr. d'éther cyanophénylpyruvique (1 mol.), 9 gr. d'acide sulfurique dilué. On mélange soigneusement et abandonne dans un récipient hermétiquement fermé pendant 24 heures à la température du laboratoire. On ajoute ensuite 40 gr. d'alcool absolu et on chauffe le mélange à l'autoclave pendant une heure à 140°. Après refroidissement, on reprend à l'éther, lave à l'eau, avec une solution de bicarbonate de potassium, à l'acide sulfurique 20 0/0 et une dernière fois à l'eau. On sèche la solution éthérée et on obtient, par évaporation de l'éther, 14 gr. d'éther phénylpyruvique brut (91 0/0 de la théorie). Dans la solution bicarbonatée, on précipite par acidification à l'acide sulfurique 3 gr. de l'imide phénylhydroxymaléique (sèche).

Purification de l'éther phénylpyruvique.

L'éther phénylpyruvique obtenu par la méthode que nous venons de décrire, a été soumis à une purification par distillation fractionnée sous pression réduite.

En distillant sous une pression de 15 mm. avec une colonne Vigreux de 7 chicanes, ou recueille entre 90° et 148° quelques grammes d'une huile mobile jaunâtre, dont nous avons provisoirement négligé l'étude. La fraction principale de 148° à 162° renferme l'*éther phénylpyruvique*. Entre 162° et 170°, passent quelques gouttes d'une huile jaune très visqueuse. Dans le ballon de distillation reste une résine brune, dont la quantité varie d'après les conditions de préparation de l'éther phénylpyruvique à l'autoclave.

Le rendement en éther phénylpyruvique pur, préparé suivant la méthode que nous avons adoptée, est donc de 35 gr. pour 80 gr. d'éther cyanophénylpyruvique, ce qui correspond à un rendement de 49,4 0/0. Si l'on tient compte des 25 gr. d'imide phénylhydroxymaléique qui, prenant naissance au cours de cette même réaction, correspondent à 25^{gr},5 d'éther cyanophénylpyruvique et peuvent être transformés à leur tour en éther phénylpyruvique, *le rendement total en éther phénylpyruvique pur s'établit à* 72,6 0/0.

En soumettant à l'analyse l'huile brute après traitement au bicarbonate de potassium, nous avons obtenu les résultats suivants :

Dosage de C et H. — Subst., 0^{gr},2570; CO^2, 0^{gr},6487; H^2O, 0^{gr},1499; C 0/0, 68.86; H 0/0, 6.52. — Calculé pour l'éther phénylpyruvique $C^{11}H^{10}O^3$: M = 19.; C 0/0, 6.25. H 0/0, 6,25.

La concordance des teneurs en carbone et hydrogène pour un produit non distillé est satisfaisante, mais en purifiant l'éther brut par distillation fractionnée, il nous est resté toujours un produit visqueux, qui, à la température de 190° sous 15 mm., commençait à se décomposer. Ce résidu est d'autant plus important que la température de la réaction à l'autoclave dépasse plus notablement 140°. On est donc conduit à admettre que ce résidu est constitué par des produits de polymérisation de l'éther phénylpyruvique qui prennent naissance, non pas au cours de la distillation, mais bien pendant le traitement à l'autoclave.

L'éther phénylpyruvique recueilli à la première distillation entre 148° et 162° sous 15 mm. et soumis à un nouveau fractionnement passe sous 15 mm. à la température de 154°,5 sans aucune décom-

position. Le produit obtenu de cette façon a été analysé. Les résultats correspondent à la formule de l'éther phénylpyruvique :

Dosage de C et H. — Subst., 0gr,2183 et 0,gr2452; CO^2, 0gr,5518 et 0gr,6165 ; H^2O, 0gr,1196 et 0gr,1481; C 0/0, 68.93 et 68.57; H 0/0, 6.13 et 6.75. — Calculé : C 0/0, 68.75; H 0/0, 6.25.

II. — Existence, obtention et transformations réciproques des trois formes isomériques de l'éther phénylpyruvique.

A. — *Existence et obtention.*

Obtention à partir de l'anhydride phényloxalacétique. — Comme nous l'avons déjà indiqué (1), J. Bougault en chauffant l'anhydride phényloxalacétique en tube scellé avec de l'alcool absolu a obtenu un produit solide fondant à 45°, auquel il a attribué la formule de l'éther phénylpyruvique normal (2). R. Hemmerlé a préparé ce même éther en partant du phénylpyruvate de sodium qu'il a éthérifié directement par l'alcool et l'acide sulfurique (3). Le produit que nous avons nous-même obtenu en chauffant l'éther cyanophénylpyruvique avec de l'alcool absolu et de l'acide sulfurique concentré à l'autoclave, puis en soumettant le produit brut à la distillation, est liquide; l'analyse conduit à lui attribuer une formule identique à celle de l'éther phénylpyruvique.

Tout à fait au début de ce travail, c'est-à-dire avant d'avoir connaissance des travaux de J. Bougault, nous avions nous-même préparé l'éther phénylpyruvique à partir de l'anhydride phényloxalacétique par la méthode suivante, qui diffère légèrement de celle employée par J. Bougault.

On dissout 10 gr. d'anhydride phényloxalacétique dans un excès d'alcool absolu et on chauffe à l'ébullition pendant une demi heure. Après refroidissement, on verse la solution dans un excès d'eau. Il se précipite une huile que l'on reprend à l'éther; on lave la solution éthérée avec une solution concentrée de bicarbonate de potassium, puis à l'eau; on sèche sur le sulfate de sodium anhydre et, par évaporation de l'éther, on obtient finalement une huile brune assez mobile qui, maintenue plusieurs heures à 0°, ne cristallise pas. Distillée sous 15 mm., la totalité de cette huile passe entre 145° et 155°.

Dosage de C et H. — Subst., 0gr,2092; CO^2, 0gr,5262; H^2O, 0gr,1163; C 0/0, 68.60; H 0/0, 6.22. — Calculé pour $C^{11}H^{12}O^3$: M = 192; C 0/0, 68.75; H 0/0, 6.25.

(1) Voir p. 880.
(2) *C. R.*, 1916, t. 162, p. 758, 760.
(3) *Thèse*, p. 23

Poids moléculaire. — Benzène, 29gr,941. — Subst., 0gr,5537; Δ, 0°,518; M = 182,1.

En nous plaçant dans des conditions qui ne diffèrent de celles de J. Bougault, que parce que nous précipitons *par l'eau et non pas par une solution d'acétate de sodium*, nous avons donc obtenu une huile distillable au lieu du corps solide attendu. Nous avons cru devoir attribuer cette contradiction apparente aux méthodes différentes de préparation employées par J. Bougault et nous-même. Pour nous en assurer, nous avons répété la préparation de l'éther phénylpyruvique à partir de l'anhydride phényloxalacétique en nous plaçant exactement dans les conditions indiquées par J. Bougault.

En diluant le mélange obtenu d'après ses indications par une solution d'acétate de sodium à 10 0/0, il se précipite une huile qui, après 2 heures et demie, cristallise partiellement. Le produit solide brut fond à 38°. Nous avons ensuite refroidi à 0°; mais, même après un contact prolongé pendant 12 heures, l'huile ne se solidifie pas complètement; la masse pâteuse renferme une certaine quantité d'huile qui correspond à notre éther liquide.

Obtention à partir du phénylpyruvate de sodium. — Nous avons de même répété les essais de R. Hemmerlé qui, partant du phénylpyruvate de sodium, obtient uniquement un éther phénylpyruvique solide (F. 45°). En nous plaçant exactement dans les mêmes conditions qu'elle, nous avons obtenu, à partir de 27 gr. de phénylpyruvate de sodium, 15 gr. d'une huile qui se solidifie partiellement à 0° et dont la fraction solide (F. 45°) correspond exactement à l'éther indiqué par R. Hemmerlé. Nous avons soumis 3 gr. du filtrat incristallisable huileux (Voir p. 895, solubilité de l'éther F. 45° dans l'éther liquide) à la distillation : 2,7 gr. ont passé sous 15 mm. à 149°. Cette réaction nous a donc permis d'obtenir notre éther liquide à côté de l'éther solide fondant à 45°.

Obtention à partir de l'éther phénylpyruvique brut préparé à l'autoclave. — Nous avons ensuite vérifié que l'éther phénylpyruvique brut préparé à l'autoclave par notre méthode est constitué lui-même par un mélange de ces deux éthers. En effet, en refroidissant à — 15° le produit brut de la réaction, on observe une cristallisation partielle. Les cristaux séparés par essorage à cette température fondent à 45°. Le liquide d'essorage, soumis à la distillation, passe à 152° sous une pression de 15 mm. Dans tous les cas où nous avons effectué cette séparation, nous avons constaté que l'éther phénylpyruvique obtenu à l'autoclave est formé d'un mélange de parties égales de l'éther solide et de l'éther

liquide. Il en est de même pour les éthers obtenus par les autres modes de préparation; dans tous les cas, le rapport de l'éther solide et de l'éther liquide est de 1 : 1, à condition que le mélange soit maintenu pendant un temps suffisant à une température telle que la cristallisation de l'éther solide soit complète.

B. — *Préparation des trois formes isomériques de l'éther phénylpyruvique.*

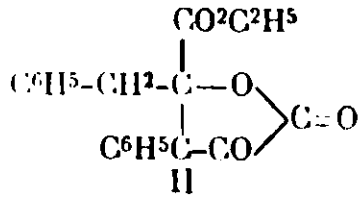
L'éther solide (F. 45°) et l'éther liquide. — La méthode la plus pratique consiste à éthérifier l'éther cyanophénylpyruvique par l'alcool absolu et l'acide sulfurique à l'autoclave. Mais, au lieu de distiller le produit brut après lavage au bicarbonate de sodium — ce qui fournit uniquement l'éther liquide — on refroidit à — 15° en amorçant la cristallisation. On abandonne pendant 12 heures à cette température; on essore ensuite en se maintenant toujours à — 15°. Le produit solide séparé est l'éther fondant à 45°; le filtrat est constitué par l'éther liquide brut.

L'éther solide est recristallisé dans l'éther de pétrole (E. 40° à 50°); il se présente sous forme de fines aiguilles blanches et fond à 52°.

Le filtrat (éther liquide) est purifié par simple distillation sous pression réduite. La fraction qui passe entre 145° et 168° sous 15 mm. renferme l'éther liquide et peut être utilisée directement comme matière première.

Le troisième éther phénylpyruvique isomère. Obtention. — Nous avions été particulièrement frappés par ce fait que la substitution de l'eau à l'acétate de sodium (procédé Bougault-Hemmerlé) (Voir p. 884 et 885) nous avait permis d'obtenir des résultats différents de ceux que nous avions enregistrés et nous avons été logiquement conduits à étudier l'action directe de l'acétate de sodium sur notre éther liquide.

Or, au lieu d'obtenir comme nous pouvions nous y attendre, soit l'éther solide (F. 45°), soit exclusivement le produit de lactonisation, l'éther α-oxo-β-phényl-γ-benzyl-butyrolactone-γ-carbonique (1) :



(1) *Lactonisation des α-cétoacides par l'acétate de sodium* : Wislicenus.

nous avons isolé dans cette réaction, à l'exclusion de toute trace d'éther F. 45°, un mélange de la lactone attendue avec un nouvel éther phénylpyruvique solide fondant à 79°.

33 gr. d'éther liquide sont versés dans 66 gr. d'une solution saturée d'acétate de sodium. L'éther reste insoluble. Après 48 heures de contact pendant lesquelles on maintient la température à 0°, l'éther se solidifie partiellement en une masse pâteuse. On décante la solution d'acétate et broie la pâte avec une petite quantité d'alcool 97 0/0. Par essorage, on sépare ainsi 10gr,5 d'un produit solide blanc que l'on purifie par plusieurs lavages à l'alcool.

Dosage de C et H. — Subst., 0gr,2486; CO^2, 0gr,6280; H^2O, 0gr,1342; C 0/0, 68.89; H 0/0, 6.04. — Calculé pour l'éther phénylpyruvique $C^{11}H^{12}O^3$: M = 192; C 0/0, 68.75; H 0/0, 6.25.

Poids moléculaire. — Acide acétique, 21gr,6117. — Subst., 0gr,3102; Δ, 0°,287 : M = 195,1.

Nous sommes donc conduit à admettre qu'il s'agit d'une forme isomérique nouvelle de l'éther phénylpyruvique. Le rendement en éther solide n'atteint que 33 0/0, le reste de l'éther liquide se transformant en éther α-oxo-β-phényl-γ-benzylbutyrolactone-γ-carbonique, obtenu déjà par R. Hemmerlé (1).

Préparation. — En étudiant l'action d'une solution aqueuse d'acétate de cuivre à 10 0/0 sur l'éther phénylpyruvique liquide, nous avons constaté que celui-ci s'isomérise en éther F. 79° à l'exclusion de tout autre produit de réaction, en particulier de l'éther lactonique qui se forme au contraire en forte proportion dans l'action d'une solution d'acétate de sodium sur l'éther liquide. En employant l'acétate de cuivre, la séparation du troisième isomère de l'éther phénylpyruvique ne présente aucune difficulté et cette méthode se prête parfaitement à la préparation de l'éther phénylpyruvique F. 79°.

On partage 100 gr. d'éther phénylpyruvique liquide deux fois distillé en 20 portions de 5 gr. A chaque portion on ajoute 20 cc. d'une solution d'acétate de cuivre à 10 0/0. On abandonne ensuite à la température du laboratoire en agitant de temps en temps, jusqu'à ce que l'éther liquide se soit transformé en une masse pâteuse brun vert. On décante alors la solution cuivrique et rassemble

Bekch, *D. ch. G.*, 1895, t. **28**, p. 790; Gault, *C. R.*, 1911, t. **153**, p. 107; 1912, t. **154**, p. 439; 1913, t. **157**, p. 135; 1914, t. **158**, p. 711; 1914, t. **159** 256.

Hemmerlé, *Thèse*, p. 29.

toutes les portions sur un filtre à large surface. Par essorage, on sépare l'éther phénylpyruvique F. 79° brut d'une huile jaune vert. Cette huile est un mélange de l'éther phénylpyruvique liquide non transformé et de son sel de cuivre. Lorsqu'on la soumet à la distillation après traitement à l'acide sulfurique dilué, on récupère l'éther liquide.

L'éther solide brut renferme comme impuretés de petites quantités de l'éther liquide et de son sel de cuivre. Pour éliminer l'éther phénylpyruvique liquide, on lave le produit brut à plusieurs reprises avec de l'alcool 97 0/0, à froid, en essorant rapidement après chaque lavage. On continue ces lavages jusqu'à ce que la solution alcoolique d'une prise d'essai de l'éther brut ne soit plus colorée en vert par le perchlorure de fer. Trois à quatre lavages suffisent en général. On dissout alors l'éther solide lavé dans l'éther ordinaire; le sel de cuivre de l'éther liquide étant insoluble dans ce solvant, on l'élimine en filtrant la solution éthérée à plusieurs reprises sur le même filtre à plis, jusqu'à ce qu'elle soit devenue complètement limpide. On sèche sur le sulfate de sodium anhydre et évapore l'éther par un courant d'anhydride carbonique sec. On obtient l'éther phénylpyruvique F. 79° pur sous forme de cristaux blancs. (Identification par la méthode du point de fusion avec le produit témoin : F. 79°.)

Rendement 41 gr. correspondant à 41 0/0 d'éther liquide transformé en éther phénylpyruvique F. 79°.

Dans la suite de ce travail, nous désignerons l'éther fondant à 52°, obtenu pour la première fois par J. Bougault, comme *éther* α, l'éther liquide comme *éther* β et l'éther solide fondant à 79°, comme *éther* γ.

C. — *Caractérisation des trois formes isomériques de l'éther phénylpyruvique.*

Caractéristiques physiques. — Comme nous venons de l'exposer, les trois éthers diffèrent très nettement par leurs caractéristiques physiques.

L'éther α est solide; recristallisé dans l'éther de pétrole, il se présente sous forme de fines aiguilles blanches, fondant à 52°.

L'éther β est un liquide jaune assez mobile, indistillable sous la pression atmosphérique, distillant à 152° sous une pression de 15 mm.

L'éther γ est un solide blanc fondant à 79°.

Les trois formes sont solubles dans l'éther, le benzène, le toluène et l'acide acétique; elles sont insolubles dans l'eau.

Réactions fondamentales. Action du perchlorure de fer. — En solution alcoolique, les formes α et β sont colorées en vert par le perchlorure de fer. L'éther γ, dans les mêmes conditions, ne donne aucune coloration.

Action de l'oxygène atmosphérique. — La forme γ est de beaucoup la plus stable vis-à-vis de l'action de l'oxygène atmosphérique; après l'avoir abandonnée pendant 30 jours à l'air libre, nous n'avons pu constater en effet aucune transformation.

Dans les mêmes conditions, la forme α est très instable; au bout de peu de temps — deux à trois heures — elle s'oxyde en se transformant en benzaldéhyde.

La stabilité de la forme β est intermédiaire entre celle des éthers α et γ. Exposé à l'air libre, l'éther β se transforme lentement en s'oxydant au bout de quelques jours. Il peut être conservé dans des flacons bien bouchés.

Action du bisulfite de sodium. — Les éthers α et β se combinent au bisulfite de sodium, réaction déjà signalée par R. Hemmerlé à propos de l'éther α, et peuvent être inversement régénérés de leur combinaison bisulfitique. La forme γ, par contre, ne donne pas lieu à cette réaction. Tandis que R. Hemmerlé emploie l'acide chlorhydrique dilué pour le dédoublement de la combinaison bisulfitique de l'éther α, nous avons constaté que le carbonate de sodium fournit de meilleurs rendements.

10 gr. d'éther liquide β sont traités par la solution commerciale de bisulfite de sodium. On observe une légère élévation de température et le mélange se prend en masse. Après essorage, le produit solide est agité avec une solution saturée de carbonate de sodium et avec de l'éther. On continue l'agitation jusqu'au moment où tout est dissous. La solution éthérée, lavée à l'acide sulfurique dilué, puis à l'eau et séchée sur le sulfate de sodium anhydre, abandonne par évaporation 9 gr. d'un liquide qui cristallise partiellement par refroidissement à — 15°. La fraction solide, séparée par essorage (4gr,5) et lavée à l'éther de pétrole, fond à 52°. Le filtrat, dont la solution alcoolique est colorée en vert par le perchlorure de fer, est constitué par l'éther β.

En partant de l'éther β, nous avons donc obtenu un mélange des éthers α et β. La solution carbonatée ne renferme plus de produit initial, comme nous l'avons vérifié par acidification à l'acide sulfurique.

Action de la phénylhydrazine. — Les trois éthers réagissent avec la phénylhydrazine et donnent naissance à la même phénylhydrazone fondant à 89°, préparée déjà par J. Bougault (1).

D. — *Constitution des trois formes isomériques de l'éther phénylpyruvique.*

Pour fixer la constitution réelle des trois éthers obtenus, nous nous sommes basés sur les considérations suivantes.

Résultats analytiques. Dosage de C et H. Les résultats des analyses pour les trois éthers ont déjà été indiqués (p. 884 et 887) et sont absolument probants. Ces chiffres conduisent pour chacune de ces formes à la formule brute de l'éther phénylpyruvique.

Détermination du poids moléculaire. — La détermination des poids moléculaires par voie cryoscopique, effectuée sur les éthers α, β et γ, nous a permis de conclure que les trois éthers isolés sont des isomères et non pas des polymères. La cryoscopie en milieu benzénique donne lieu à une anomalie très nette dans le cas de l'éther γ. Voici en effet les résultats que nous avons obtenus :

Ether α F. 52°. — Benzène, 30gr,1884. — Subst., 0gr,6770; Δ, 0°,604 : M = 189,35.

Ether β Eb_{18} = 152°. — Benzène, 29gr,9416. — Subst., 0gr,5537; Δ, 0°,515 : M = 182,1.

Ether γ F. 79°. — Benzène, 30gr,2768. — Subst., 0gr,5469; Δ, 0°,267 : M = 345,1.

Théorie. — Ether phénylpyruvique $C^{11}H^{12}O^3$: M = 192.

En solution benzénique, les éthers α et β fournissent donc des chiffres qui correspondent à la forme monomoléculaire, tandis que l'éther γ semble être bimoléculaire.

Pour vérifier que le fait n'était pas dû à une concentration trop forte, nous avons répété la détermination en solution benzénique pour ce même éther γ en opérant par dilution progressive :

Poids du benzène. — 15gr,4705; 21gr,862; 26gr,985. — Subst., 0gr,3809; Δ, 0°,333; 0°,243; 0°,196 : M = 376,1; 364,8; 366,5.

Même pour une dilution de 1,48 0/0 (essai 3) l'éther γ semble correspondre à une formule bimoléculaire. Les associations dans le benzène étant fréquentes, nous avons alors effectué la détermi-

(1) *C. R.*, 1916, t. **162**, p. 760.

nation en utilisant l'acide acétique comme solvant et en procédant aussi par dilution progressive :

Poids de l'acide acétique. — 15gr,241; 21gr,611. — Subst., 0gr,3102; Δ, 0°,377; 0°,287 ; M = 265,1; 195,1.

Pour une dilution de 1,44 0/0 (essai 2), l'éther γ donne en solution acétique des chiffres correspondant à la formule monomoléculaire. Ceci ne peut être attribué à une altération due à l'action de l'acide acétique; nous avons pu en effet récupérer l'éther γ inaltéré par simple évaporation de la solution acétique.

Ces résultats démontrent que nous avons réellement affaire à trois éthers isomériques, qui correspondent à la même formule monomoléculaire.

E. — *Transformations réciproques des trois formes isomériques de l'éther phénylpyruvique.*

Soumis à l'action de divers agents physiques et chimiques, les trois formes isomériques donnent lieu à des transformations réciproques.

Action de la chaleur. Distillation rapide de l'éther α. — 5 gr. de l'éther α, recristallisé dans l'éther de pétrole et fondant à 52°, sont distillés très rapidement sous une pression de 15 mm., de telle manière que le liquide coule d'une façon continue à l'extrémité du réfrigérant. Le produit passe sans tête ni résidu à la température d'ébullition de l'éther β entre 150° et 155°. Par refroidissement à — 15° le distillat, liquide au début, cristallise au bout de peu de temps sans être amorcé. Le solide ainsi obtenu ne contient que des traces d'huile et fond à 52°.

Distillation lente de l'éther α. — Dans un ballon muni d'une colonne Vigreux de huit chicanes, 30 gr. de l'éther α, soigneusement lavé à l'éther de pétrole, sont distillés sous une pression de 13 mm. La vitesse de distillation est réglée de telle manière qu'à l'extrémité du réfrigérant coulent trois gouttes par deux secondes (vitesse contrôlée au chronomètre). On obtient les fractions suivantes :

147° — 1 gr.
147° à 149° — 24 gr.
résidu dans le ballon — 3gr,5

Les distillats sont des huiles mobiles. Dans la deuxième fraction amorcée et refroidie pendant trois quarts d'heure à — 15°, se forment quelques cristaux (0gr,5 à 0gr,75). Soumise une deuxième

lois à la distillation, cette même fraction passe entre 147° et 149° sous 13 mm. (température d'ébullition de l'éther β) sans aucun résidu. Le distillat, maintenu pendant 3 heures à — 15°, ne sépare pas trace de produit cristallisé.

Action prolongée de la chaleur sur l'éther α. — 8 gr. d'éther α, lavés à l'éther de pétrole, sont distillés sous 15 mm. à la vitesse d'une goutte par seconde; tout passe à la température de 150°. Par refroidissement à — 150°, le distillat cristallise partiellement. Le mélange huileux chauffé ensuite pendant 4 heures au bain d'huile à 150°, puis refroidi dans la glace reste assez mobile, mais dépose encore des cristaux. Le tout a été porté à nouveau au bain d'huile à la même température pendant 3 heures et refroidi alors à 0°; le liquide, devenu plus visqueux, contient encore des cristaux, dont le point de fusion est de 52°. Après un nouveau traitement de 2 heures et demie au bain d'huile à la même température de 150°, le liquide reste visqueux à chaud. Après refroidissement à 0°, nous n'avons plus observé la formation de cristaux. Par distillation sous une pression de 15 mm., ce produit de réaction nous a donné les fractions suivantes :

149° : — 1 gr.
149° à 152° (température d'ébullition de l'éther β) — 3 gr.

Si l'on essaye de poursuivre la distillation à plus haute température, il se produit une décomposition. Le résidu est assez considérable (4 gr.). La fraction de 149° à 152° fournit une phénylhydrazone fondant à 89°. (Le mélange avec la phénylhydrazone de l'éther β fond au même point.) Cette fraction est donc constituée par l'éther phénylpyruvique inaltéré.

Distillation de l'éther γ. — 5 gr. de l'éther γ (F. 79°) sont distillés sous une pression de 15 mm. à la vitesse de trois gouttes par deux secondes. On recueille entre 149° et 152° 4gr,8 d'une huile jaune mobile, ne cristallisant pas par refroidissement à — 15°. La phénylhydrazone préparée à partir de ce liquide fond à 89°. Elle est identique à la phénylhydrazone préparée directement à partir de l'éther β.

Action prolongée de la chaleur sur l'éther γ. — On chauffe 1 gr. de l'éther γ pendant une demi-heure au bain-marie bouillant. Après refroidissement — même à 0° — le produit reste liquide. C'est une huile jaunâtre que nous avons identifiée avec l'éther β. Sa solution alcoolique est colorée en vert par le perchlorure de fer. Sa phénylhydrazone fond à 89°. Pour isomériser l'éther γ en éther β, il suffit donc de le chauffer quelque temps au bain-marie.

Conclusions. — Les éthers α et γ distillent dans le vide à la même température que l'éther β.

Par distillation lente, ils se transforment intégralement en éther β. Pour l'éther γ, une seule distillation est suffisante pour réaliser cette transformation, tandis que pour l'éther α, il faut répéter l'opération.

Distillé rapidement, l'éther α passe à la température d'ébullition de l'éther β sans subir aucune modification.

Par chauffage simple sans distillation, à 150° sous la pression atmosphérique, la transformation de l'éther α en éther β se produit également, mais le rendement en éther β n'est pas quantitatif. Ceci peut tenir à ce que, dans ces conditions, il se forme des produits de polymérisation, qui se décomposent à température élevée. Nous avons fait la même observation à l'occasion de la préparation de l'éther phénylpyruvique à l'autoclave.

Pour effectuer une transformation intégrale et sans produits accessoires de l'éther α en éther β, il est nécessaire de le faire passer par la phase vapeur et de prolonger pendant un temps suffisant la durée de cette phase.

Action de l'acétate de sodium sur l'éther α. — 5 gr. d'éther α sont dissous dans 10 gr. d'éther ordinaire et agités avec 15 cc. d'une solution saturée d'acétate de sodium pendant 7 heures à l'agitateur mécanique. Après décantation, la solution éthérée est lavée à l'eau puis séchée sur le sulfate de sodium anhydre; par évaporation de l'éther, on récupère uniquement l'éther α.

Sur l'éther β. — L'action d'une solution d'acétate de sodium sur l'éther β a déjà été décrite (p. 887). Nous rappelons que l'éther se transforme avec un rendement de 33 0/0 en éther γ, F. 79°; 66 0/0 sont transformés en éther α-oxo-β-phényl-γ-benzylbutyrolactone-γ-carbonique fondant à 140°.

Action de l'acétate de cuivre sur l'éther α. — L'éther α n'est pas transformé par action de l'acétate de cuivre.

Sur l'éther β. — L'éther β soumis à l'action de l'acétate de cuivre est isomérisé en éther γ (voir p. 887).

Action du carbonate de sodium sur l'éther β. — On dissout dans 25 gr. d'éther ordinaire 15 gr. de l'éther β qui, maintenu à — 15° pendant 12 heures, n'a donné lieu à aucune trace de cristallisation. On ajoute 30 cc. d'une solution saturée de carbonate de sodium et agite une heure à l'agitateur mécanique. On décante la solution

éthérée, lave à l'eau, à l'acide sulfurique 20 0/0 puis de nouveau à l'eau; on sèche et évapore l'éther. On obtient ainsi 12 gr. d'une huile qu'on refroidit à — 15° et amorce par un cristal de l'éther α. Le produit cristallise lentement en se transformant en une masse pâteuse d'où il est impossible de séparer le produit solide par simple essorage. On l'étale telle quelle sur une plaque poreuse où on l'abandonne pendant 2 heures; on sépare ainsi 2gr,5 d'un produit solide blanc qui, après lavage à l'éther de pétrole, fond à 52° — point de fusion de l'éther α. — La plaque poreuse a été épuisée à l'éther, d'où nous avons isolé ensuite 8 gr. d'un produit liquide à forte odeur de benzaldéhyde. Il est absolument certain qu'une fraction plus considérable de l'éther β a été transformée par cette méthode en éther α; mais, au contact prolongé de l'air, une forte proportion de l'éther α formé a été oxydée directement sur la plaque poreuse en donnant naissance à la benzaldéhyde.

L'éther β se transforme donc par action du carbonate de sodium en éther α.

Contrôle de la préparation à l'autoclave des éthers α et β. — Ce résultat nous a amenés à vérifier que, dans la préparation de l'éther phénylpyruvique à l'autoclave où nous épuisons le produit brut avec une solution de bicarbonate de potassium, la formation de l'éther α n'est pas due à une action isomérisante de ce dernier sel.

Nous avons traité 80 gr. d'éther cyanophénylpyruvique à l'autoclave avec de l'acide sulfurique concentré et de l'alcool. Après refroidissement du mélange, nous avons essoré le sulfate d'ammonium, chassé l'alcool du liquide d'essorage au bain-marie dans le vide, puis enfin séparé par essorage l'imide phénylhydroxymaléique, qui s'était précipitée (21 gr.). Dans le filtrat huileux, qui devait renfermer le mélange des éthers α et β, nous avons isolé par essorage après refroidissement 19 gr. de l'éther solide. Poids du filtrat (éther β) : 19 gr. Les éthers α et β se forment donc simultanément dans cette préparation de l'éther phénylpyruvique à partir de l'éther cyanophénylpyruvique, le traitement ultérieur en milieu éthéré par le bicarbonate de sodium n'exerçant aucune influence.

Sur l'éther γ. — 1 gr. d'éther γ, ne colorant pas le perchlorure de fer et complètement exempt par suite de toute trace d'éther β, est dissous dans 1 gr. d'éther ordinaire. La solution est agitée pendant 5 minutes avec une solution saturée de carbonate de sodium. On décante, lave à l'eau, à l'acide sulfurique dilué, à l'eau, puis on sèche et évapore l'éther par un courant d'anhydride carbonique sec. On obtient une huile qui cristallise après peu de

temps. Une partie des cristaux a été isolée sur plaque poreuse et purifiée par lavage à l'éther de pétrole; le point de fusion du produit blanc solide ainsi séparé est de 52°. Sa solution alcoolique est colorée en vert par le perchlorure de fer. Par comparaison des points de fusion, nous avons vérifié que le produit obtenu était vraiment l'éther α : point de fusion du mélange des cristaux obtenus avec l'éther α témoin : 52°, avec l'éther γ témoin : 46°.

Cette réaction prouve que, dans le cas des éthers phénylpyruviques α et γ, nous avons réellement affaire à des isomères chimiques et non pas à des isomères physiques (forme cristalline) du même produit. Car si, après dissolution de l'éther γ dans l'éther ordinaire, on évapore le solvant par un courant d'anhydride carbonique, on récupère l'éther γ, tandis que, après traitement préalable de la solution éthérée par une solution de carbonate de sodium, on obtient l'éther α.

A partir du même solvant, nous isolons donc dans les deux cas deux produits différents.

Action des hydracides. — Nous avons étudié l'action des hydracides sur l'éther β. Les acides chlorhydrique et bromhydrique fournissent des résultats identiques. Nous décrirons l'essai seulement pour l'acide chlorhydrique.

Acide chlorhydrique. — 19 gr. d'éther β sont dissous dans 19 gr. de benzène sec. On fait passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux sec en maintenant la solution pendant ce temps à l'ébullition au bain-marie. Après 4 heures, on évapore le bénzène et épuise le résidu à l'éther. On lave à l'eau jusqu'à ce que les eaux de lavage ne montrent plus aucune réaction chlorhydrique au nitrate d'argent. On sèche sur le sulfate de sodium, évapore l'éther et recueille une huile (19 gr. brut) qui, refroidie à — 15° pendant 3 heures, se prend en une masse pâteuse. On essore à — 15° et sépare 14 gr. d'un corps blanc solide F. brut : 46°. On lave à l'éther de pétrole. Le point de fusion monte à 52°. Le filtrat est distillé et passe à 152° sous 15 mm.

Les acides chlorhydrique et bromhydrique transforment donc l'éther β en éther α.

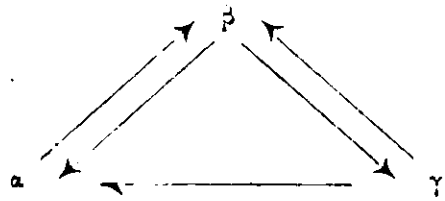
Acide iodhydrique. — L'acide iodhydrique dans les mêmes conditions donne naissance à une réaction tout à fait différente et que nous décrirons plus loin en détail.

Solubilité de l'éther α dans l'éther β. — Nous avons étudié la solubilité de l'éther α dans l'éther β pour nous rendre compte

jusqu'à quel point une transformation d'un de ces éthers dans l'autre pouvait échapper à l'observation par suite de leur solubilité réciproque.

Nous avons dissous $2^{gr},5$ d'éther α dans 12 gr. d'éther β en chauffant avec précaution le mélange au bain-marie jusqu'à dissolution complète. A la température ordinaire, la cristallisation ne commence pas. Mais après refroidissement à 0° pendant 12 heures nous avons récupéré $2^{gr},4$ de l'éther α par essorage. A la température de 0°, on peut donc considérer l'éther α comme étant suffisamment insoluble dans l'éther β.

Conclusions. — Dans cette étude des éthers phénylpyruviques isomères, nous avons ainsi réalisé les transformations suivantes :



1° Les éthers α et γ se transforment en éther β par distillation lente sous pression réduite;

2° Les éthers β et γ se transforment en éther α sous l'action d'une solution saturée de carbonate de sodium dans les conditions indiquées;

3° L'éther β se transforme en éther γ par traitement avec une solution d'acétate de sodium ou d'acétate de cuivre;

4° La transformation directe de l'éther α en éther γ n'a pu être réalisée.

Quelle peut être la constitution réelle de ces trois formes isomériques?

Nous sommes immédiatement conduits par l'examen des propriétés caractéristiques des trois éthers à admettre une isomérie du double type géométrique et céto-énolique :

$$\begin{array}{c} C^6H^5\text{-}C\text{-}H \\ \| \\ H^5C^2OOC\text{-}C\text{-}OH \\ \text{(I).} \end{array} \qquad \begin{array}{c} C^6H^5\text{-}C\text{-}H \\ \| \\ HO\text{-}C\text{-}COOC^2H^5 \\ \text{(II).} \end{array} \qquad \begin{array}{c} C^6H^5\text{-}C=H^2 \\ | \\ O\text{-}C\text{-}COOC^2H^5 \\ \text{(III).} \end{array}$$

Les formules I et II correspondent à deux formes énoliques stéréo-isomères (isomérie *cis* et *trans*), la formule III correspond à la forme cétonique.

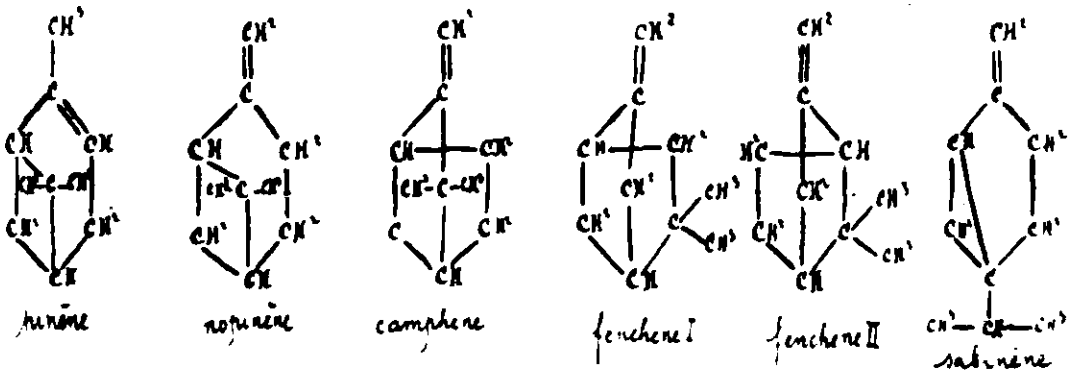
Au cours de nos recherches, nous sommes parvenus à distinguer

les deux formes énoliques de la forme cétonique : à l'éther α et à l'éther β doivent être attribuées les formules énoliques I et II, tandis que la formule cétonique III correspond certainement à l'éther γ. (*A suivre.*)

N° 71. — Sur les formules des terpènes bicycliques; par M. Georges DUPONT.

(29.4.1922.)

Les formules admises actuellement pour les terpènes bicycliques les plus connus sont les suivantes :



L'existence d'une double liaison est à peu près d'accord avec le pouvoir réfringent moléculaire.

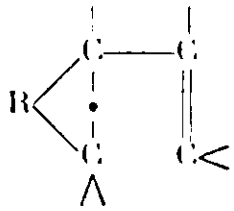
La position de la double liaison est déterminée par l'étude des produits d'oxydation permanganique de ces carbures.

Mais en dehors de l'oxydation permanganique, la presque totalité des réactions de ces carbures sont en désaccord avec les formules admises et nécessitent, pour être interprétées, l'hypothèse de migrations compliquées. Ces formules sont donc tout à fait insuffisantes et leur défaut est, sans doute, en grande partie, cause de l'obscurité qui règne encore dans cette branche de la chimie.

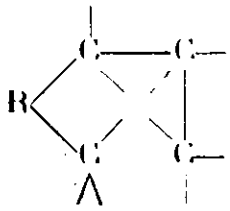
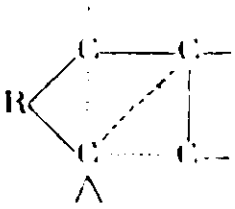
On explique la complexité des réactions obtenues par l'extrême labilité du pont fermant le noyau interne sur le carbone voisin du carbone tétrasubstitué du noyau. Cette hypothèse, qui n'exclut pas la critique que l'on doit faire aux formules proposées de ne pas représenter les réactions les plus nombreuses de ces carbures, ne permet d'ailleurs ni d'expliquer un grand nombre de faits, ni de prévoir ou de classer ces réactions.

Remarquons que dans ces diverses formules la liaison labile (le pont) se trouve toujours sur le carbone voisin d'une double liaison

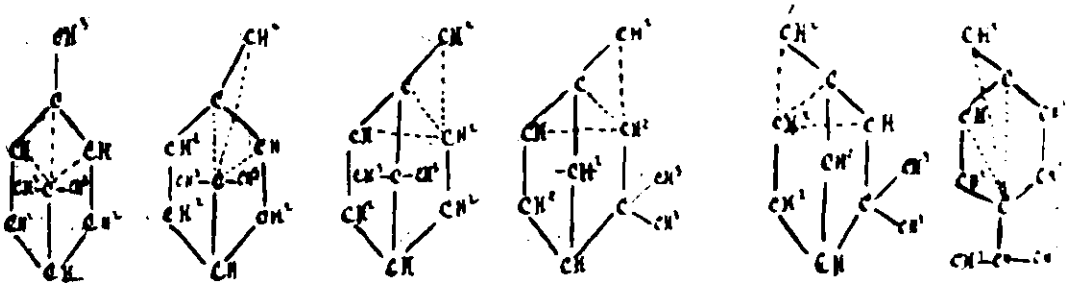
et que la formule générale peut en être écrite (en indiquant le pont par — • —) :



Les critiques précédentes s'effacent et les réactions de ces carbures peuvent être aisément interprétées si l'on accepte de mettre en évidence cette labilité du pont et de la double liaison, par l'introduction, dans la formule, de *valences libres ou d'une liaison oscillante* et d'écrire le schéma précédent

soit :  soit : 

Les formules précédentes deviendront ainsi :



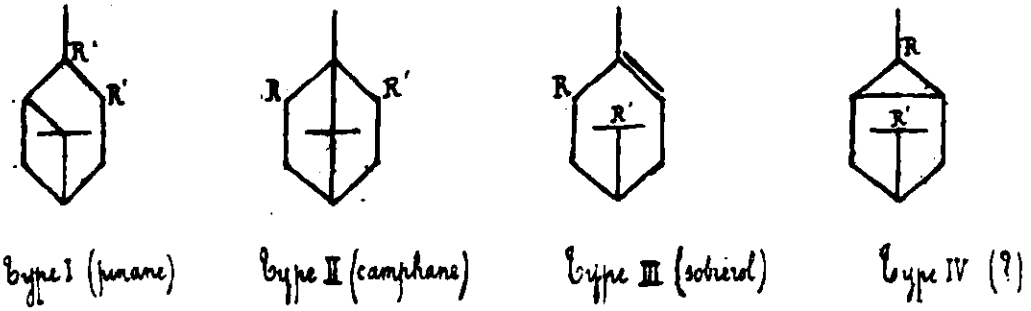
pinène nopinène camphène fenchène I fenchène II

Nous allons montrer par un très rapide exposé comment peuvent être, avec ces formules, interprétées les principales propriétés des carbures terpéniques et les suggestions que l'on peut en déduire

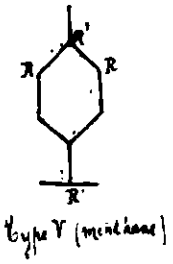
I. — Pinène.

Sur les 4 valences libres du pinène, 2 radicaux monovalents R.R pourront venir saturer deux quelconques de ces valences, les positions sélectivement choisies étant déterminées, en général, par la nature de la molécule génératrice des radicaux R R'; 2 valences

se trouvant ainsi saturées, les deux autres valences libres de la molécule s'unissent par une liaison stable. On pourra donc, par suite, prévoir les produits de fixation suivants :



Mais, en outre, dans certains cas, les 4 valences pourront se trouver simultanément atteintes et l'on obtiendra alors un 5e type :



Type I. — Ce type est le seul que, normalement, on devrait s'attendre à obtenir, d'après la formule classique du pinène. Mais peu de réactions du pinène se ramène à ce type. Ce sont, par exemple :

1° L'hydrogénation catalytique en présence de noir de platine qui conduit à l'hydrure de pinène. Notons que, dans cet hydrure, la liaison 6-7 est devenue d'une très grande stabilité. L'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, sont sans action sur elle, et cette stabilité n'est guère en accord avec l'hypothèse de l'instabilité du pont dans le pinène.

2° L'oxydation permanganique qui donne, comme premier terme, le pinène-glycol. Nous avons déjà dit que c'est cette réaction qui a conduit à attribuer au pinène la formule classique.

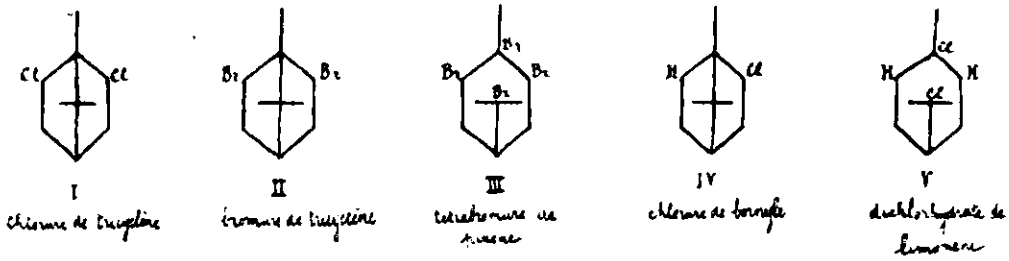
3° L'action de l'*ozone* qui donne un ozonide de ce type.

Type II. — A ce type se ramènent la plupart des dérivés du pinène, je citerai l'action des réactifs suivants :

1° *Les halogènes* : les seuls produits de fixation cristallisés obtenus jusqu'à présent sont le *chlorure de tricyclène I* (1) et le

(1) Aschan, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1921, t. 30, p. 1541 ; Guizberg et Wagner, *D. ch. G.*, 1899, t. 32, p. 2025.

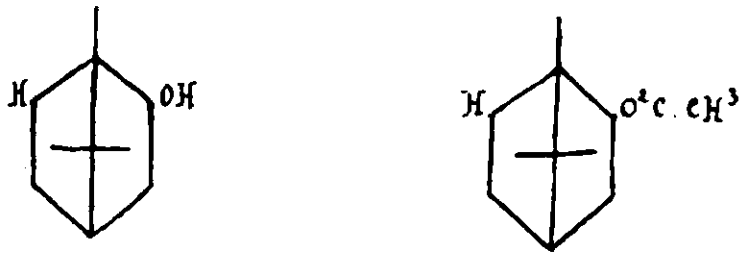
bromure de tricyclène II (I). Mais on sait que, même à très basse température, le pinène peut fixer plus de deux molécules d'halogène, et Tilden (2) et Tschukareff (3) admettent la formation d'un *tétrabromure III* très instable.



La formation de ces dérivés, inexplicable par la formule classique, cadre, au contraire, très bien avec la théorie des valences libres.

2° *Les hydracides halogénés* donnent, en l'absence d'humidité, les éthers halogénés du bornéol; par exemple HCl donne le *chlorure de bornyle IV*, tandis qu'en présence d'humidité il donne du *dichlorhydrate de limonène V* (du type menthane).

3° *Les acides*, en général, conduisent, par leur fixation sur le pinène, à des éthers-sels du bornéol (VI); c'est là le principe de toutes les synthèses industrielles actuelles du camphre. L'acide peut être : un hydracide, l'acide acétique, l'acide oxalique, l'acide benzoïque, l'acide tétrachlorophtalique, etc. Ainsi, avec l'acide acétique, on obtient l'acétate de hornyle (4) :



VI
bornéol

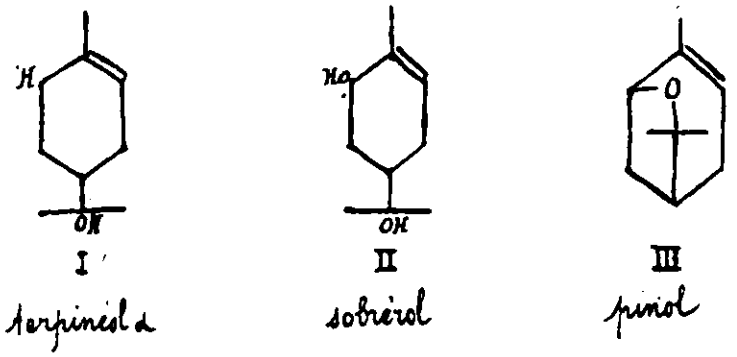
VII
acetate de bornyle

Type III. — A ce type appartiennent :

1° La condensation de l'acide acétique sur le pinène, en présence d'acide benzène-sulfonique, qui donne de l'acétate du

(1) WALLACH, *Ann. d. Chem.*, t. **264**, p. 1.
(2) *Chem. Soc.*, t. **69**, p. 1009.
(3) *J. r. prakt. Ch.* (2), t. **47**, p. 191.
(4) BOUCHARDAT et LAFONT, *Bull. Soc. Chim.* (2), t. **45**, p. 291; *Ann. de*

terpinéol-α I (1). Cet éther se trouve normalement, nous l'avons dit, mais en bien moins forte proportion, dans le produit de l'action de l'acide acétique sur le pinène. La réaction a donc lieu à la fois suivant les types II et III et peut être catalysée dans un sens ou dans l'autre.



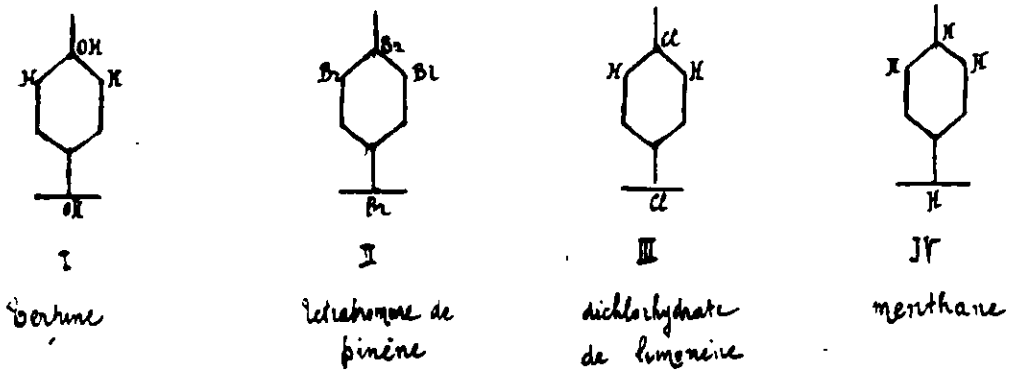
2° L'oxydation à l'air humide (2) ou encore sous l'influence de divers oxydants, comme l'*acétate mercurique* (3); cette oxydation conduit au *sobrérol* (hydrate de pinol) II.

3° La formation du *pinol* III par divers agents oxydants comme le chlorure de nitrosyle (4).

Type IV. — A ce type ne correspond aucun dérivé immédiat, actuellement connu, du pinène.

Type V. — A ce type correspondent d'abord :

1° *La terpine* I produite par l'hydratation de l'essence par les acides minéraux étendus.



2° Le tétrabromure II et le dichlorhydrate de limonène III dont nous avons déjà signalé les conditions de formation.

Phys. et de Ch. (6), 1899, t. **16**, p. 236. — Notons qu'avec l'acide acétique, il se formera également une certaine proportion d'acétate de terpényle (appartenant au type III).

(1) Barbier et Grignard, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1909, t. **5**, p. 512.

(2) Sobrero, *C. R.*, t. **33**, p. 66; Armstrong, *Chem. Zeit.*, 1890, p. 838.

(3) Henderson et Agnew, *Chem. Soc.*, 1909, t. **95**, p. 289, 1465.

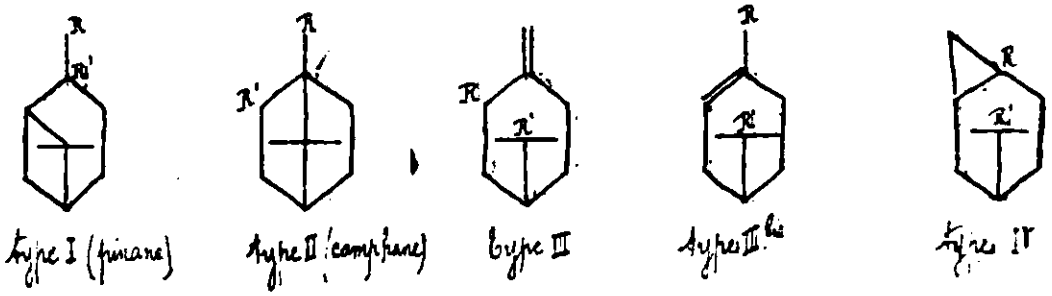
(4) Wallach et Otto, *Ann. d. Chem.*, t. **263**, p. 249.

3° Le menthane (IV) produit par l'hydrogénation en présence de nickel ou de cuivre réduits à 300°.

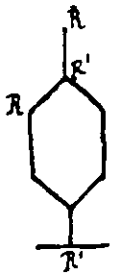
Nous voyons comment, très simplement, la formule que nous proposons pour le pinène permet d'interpréter les diverses réactions du pinène. Elle explique également la complexité de ces réactions et leur changement, parfois complet, de direction provoquée par l'action de divers catalyseurs.

II. — Nopinène.

Avec le nopinène, nous pourrons prévoir les types suivants de dérivés produits par la fixation de deux radicaux monovalents R R' :



et par fixation de quatre radicaux :



type V

Chacun de ces types est donné, en général, par les mêmes réactions que le type correspondant du pinène. A noter simplement qu'au type III du pinène peuvent correspondre, ici, 2 types différents III et III *bis*.

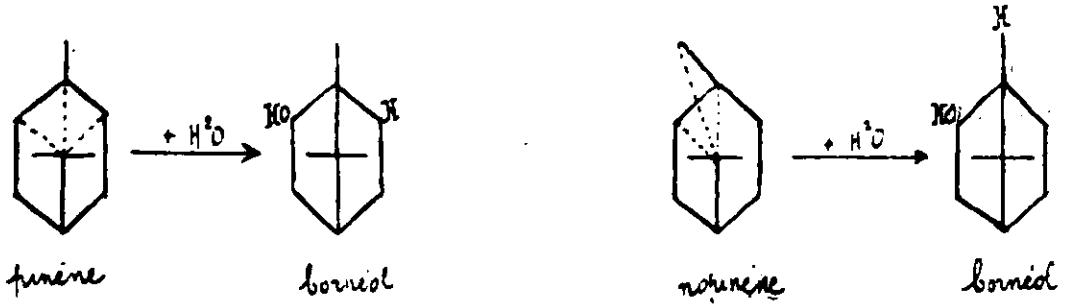
Au type I appartiennent : l'hydrogénation qui conduit au même hydrure que le pinène (1).

(1) Vavon, *Bull. Soc. Chim.* (4), t. 9, p. 167-256.

L'oxydation permanganique qui conduit au nopinène glycol et à l'acide nopinique.

Type II. — A ce type appartiennent, encore ici, les synthèses du bornéol.

Les divers acides conduisent aux éthers du bornéol, avec un rendement identique ou supérieur à ceux obtenus à partir du pinène (1). Ce fait est bien difficilement explicable par la formule classique alors qu'elle se conçoit aisément d'après les réactions suivantes :



Il est possible qu'à ce type appartiennent encore des dérivés dihalogénés non encore isolés du nopinène.

Aux types III et *III* (*bis*) doivent correspondre des isomère du *sobrérol*, du *pinol* et du *terpinéol* obtenus à partir du nopinène dans les mêmes conditions que ces dérivés à partir du pinène. Dans le cas du terpinéol, le produit pourra être identique à celui du pinène si la réaction a lieu suivant le type III (*bis*). Ces études ne sont point encore faites à notre connaissance et nous pensons les aborder.

Au type V correspond la *terpine*, identique à celle du pinène et obtenue de la même façon avec des rendements nettement supérieurs (2).

La discussion qui précède nous montre que le pinène et le nopinène ne devront donner des dérivés identiques que lorsqu'un *atome d'hydrogène viendra saturer la valence libre du radical méthylène du nopinène*. Dans tous les autres cas, on doit obtenir des dérivés différents.

Or, jusqu'à présent, la distinction chimique entre le pinène et le nopinène n'a guère été faite que par l'*oxydation* permanganique.

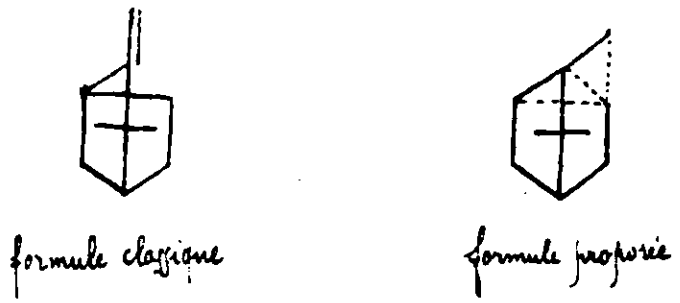
Les formules proposées nous permettent de *prévoir*, et c'est là le gros intérêt que nous leur trouvons, toute une série de réactions

(1) Essais inédits de l'auteur avec l'acide tétrachlorophtalique; vérification de Darmois (Thèse Paris 1910) avec HCl, de M. Pariselle avec HBr (*C. R.*, 13 juin 1921), etc.

(2) Essais inédits de l'auteur.

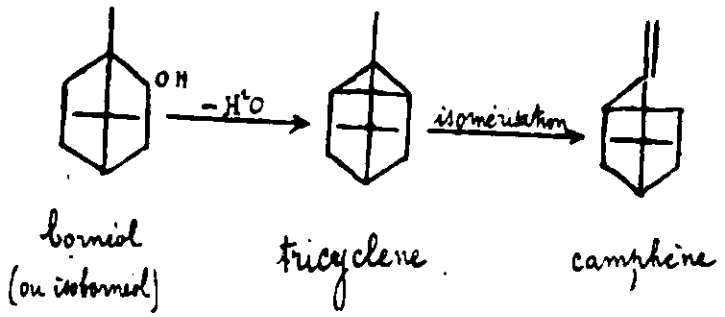
devant conduire à des dérivés différents de ceux du pinène. Ces suggestions permettront un contrôle de la valeur des formules proposées et, au point de vue pratique, permettront de prévoir dans quelles réactions l'industrie aura avantage à sélectionner les constituants des essences de térébenthine pour l'amélioration des rendements. *Jusqu'à présent, les seuls dérivés de l'essence fabriqués couramment par l'industrie sont la terpine et le bornéol.* Les rendements sont, en effet, satisfaisants, parce que les deux pinènes constituant l'essence utilisée conduisent au même produit. Il est fort probable que d'autres réactions pourront devenir industrielles quand on sélectionnera convenablement les constituants de l'essence.

CAMPHÈNE



La chimie du camphène est encore plus obscure que celle du pinène.

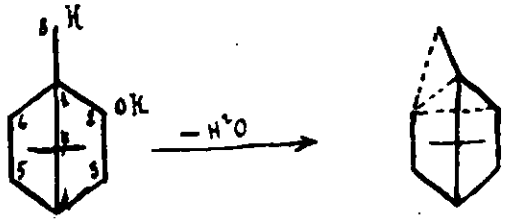
Sa formation, d'abord, à partir du chlorure de bornyle (par les alcalis) ou des alcools bornylique ou isobornylique (par déshydratation) n'est pas expliquée. *Semmler* avait cru pouvoir admettre la formation intermédiaire de tricyclène suivant la réaction :



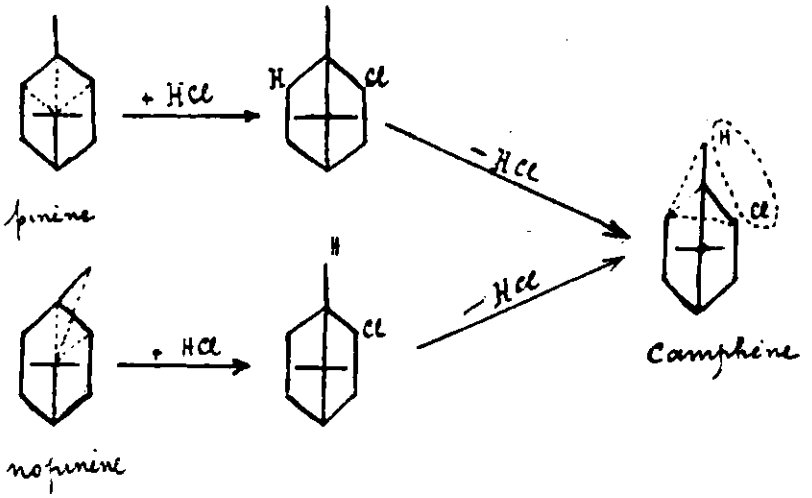
Mais Lipp (1) ainsi que Van Emster (2) ont montré que cette interprétation ne pouvait se soutenir, au moins pour l'isobornéol, car cet alcool est transformé à 100° en camphène par l'acide sulfurique à 33 0/0, tandis que le tricyclène est inattaqué.

(1) *Bull. Soc. Chim.* (3), t. **15**, p. 371.
(2) *D. ch. G.*, 1920, t. **53**, p. 1815-1829.

La formule que nous proposons permet, au contraire, de concevoir aisément cette formation :

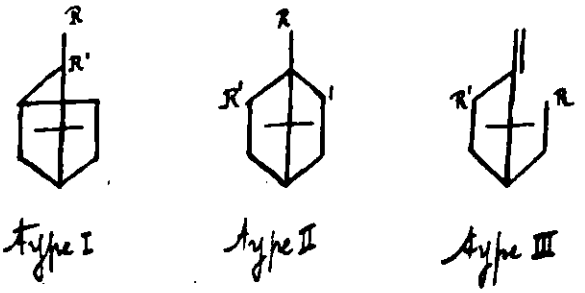


l'ablation de H et OH se fait en 2.8 et la liaison 6.1 se trouvant encadrée de 2 valeurs libres devient oscillante. Le passage des pinènes au camphène par l'intermédiaire des chlorures s'explique, de même, de la façon suivante :



Par le processus inverse, la fixation sur le camphène de l'acide chlorhydrique, de l'eau ou des acides organiques conduira aux dérivés du bornéol ou de l'isobornéol.

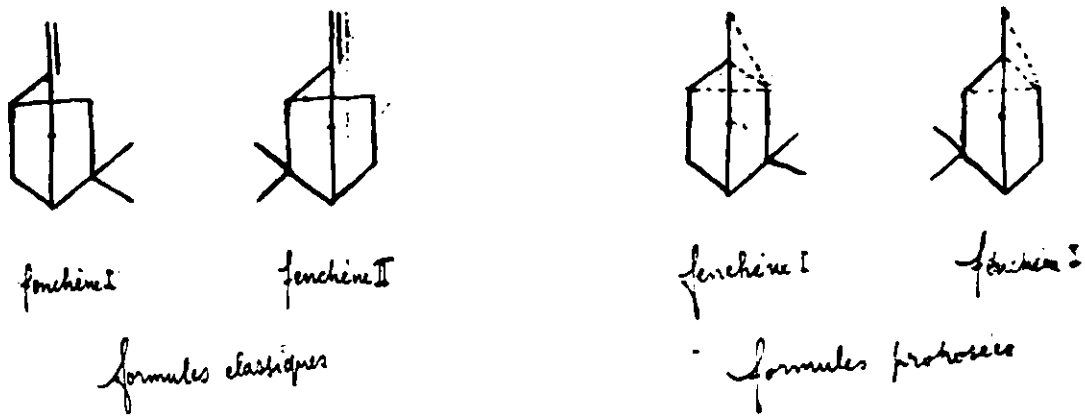
On peut prévoir, dans les produits de fixation, les divers types suivants :



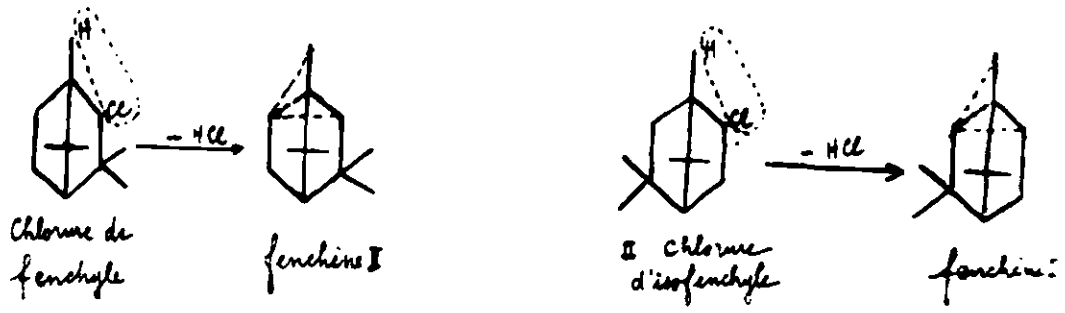
Au type I appartiennent les produits d'oxydation permanganique, au type II, les produits d'hydratation et de fixation d'hydracides déjà signalés.

Il est posssible que l'hypothèse que nous proposons soit utile pour l'interprétation des points restés obscurs dans la chimie du camphène.

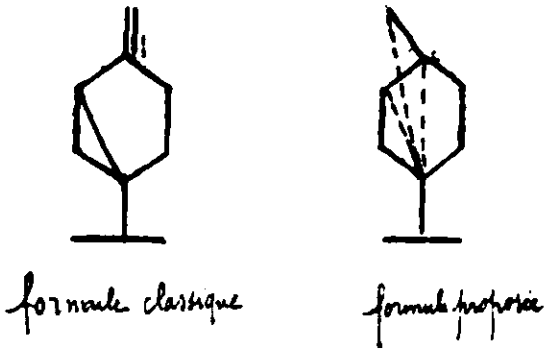
FENCHÈNES.



L'action de PCl^5 sur l'alcool fenchylique donne un mélange de chlorure de *fenchyle I* et d'*isotenchyle II* (?) (1) desquels on conçoit le passage aux fenchènes par une réaction analogue à celle qui fournit le camphène à partir du chlorure de bornyle :



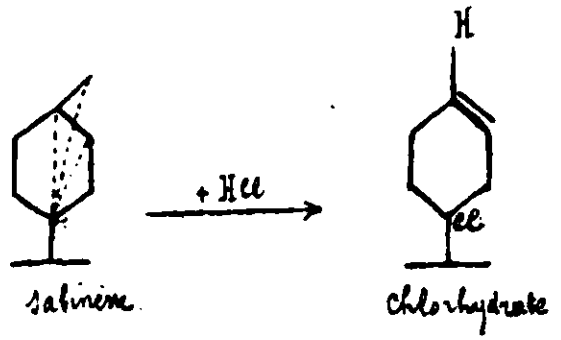
Sabinène :



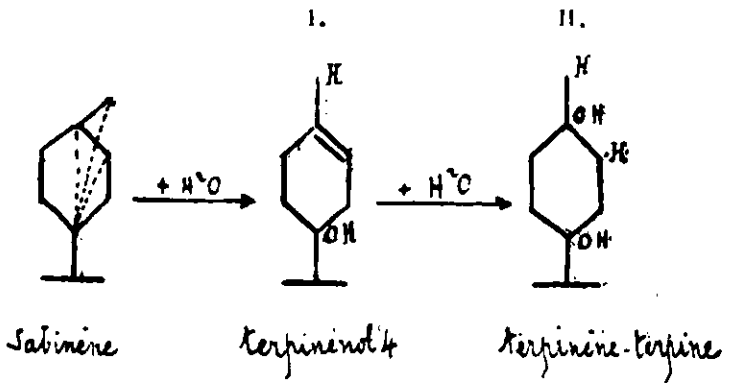
Ici encore la théorie des valences libres permet d'interpréter les réactions qui ne cadrent pas du tout avec la formule classique. C'est en particulier la formation du monochlorhydrate de sabinène

(1) KONDAKOW et LUTSCHININ, *J. f. Prakt. Chem.*, t. 62 (II), p. 1.

qui, d'après Semmler (1), a la formule ci-dessous. La formation de ce dérivé parait tout à fait normale avec l'hypothèse de la liaison oscillante, tandis qu'elle conduit, avec la formule ordinaire, à supposer des migrations complexes.



Même remarque pour l'hydratation du sabinène, qui conduit d'abord au terpinénol IV (I) puis à la terpinène-terpine (II) :



En résumé. — Le tableau rapide qui précède, montre l'insuffisance complète des formules admises actuellement pour représenter les propriétés des terpènes bicycliques ordinaires. Nous pensons, au contraire, permettre une interprétation satisfaisante des faits, par l'introduction, dans ces formules, de l'hypothèse des valences libres ou des liaisons oscillantes.

Rappelons que cette hypothèse a été reconnue nécessaire dans des cas dont nous allons montrer la parenté avec celui qui nous occupe ; par exemple :

1° *Le benzène* : la formule classique, de Kékulé, ne donne pas une image satisfaisante, on le sait, de la symétrie absolue du noyau benzénique. On devrait avoir en effet deux dérivés disubstitués en ortho : 1.2 et 1.6 et l'on n'a jamais constaté ce genre d'isomérie.

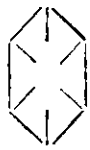
Kékulé a reconnu, on le sait, ce défaut de la formule proposée

(1) Semmler, *D. ch. G.*, t. 33, p. 1384.

par lui et admis, dans le benzène, l'existence des valences oscillantes suivant la formule I :

I

Baeyer (1) propose une formule centrique dans laquelle il admet que les quatrièmes valences des 6 atomes de C sont libres et simplement dirigées vers le centre de l'hexagone :



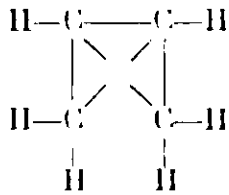
(II).

Ces formules, au fond équivalentes, représentent beaucoup mieux les propriétés du benzène que la formule ordinaire de Kébulé.

2° *Doubles liaisons conjuguées.* — Les chaînes carbonées qui possèdent 2 liaisons en position 1.3, sont susceptibles, on le sait, de fixer les halogènes ou l'hydrogène (par l'action de Na et de l'alcool) sur les carbones 1.4, tandis qu'une double liaison apparaît entre les carbones 2.3, suivant les réactions :

$$CH^2=CH-CH=CH^2 + Br^2 = CH^2Br-CH=CH-CH^2Br$$

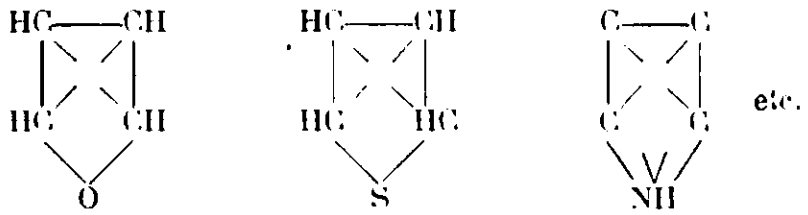
Ces réactions mettent encore ici, en évidence, l'existence de liaisons oscillantes et il serait logique d'exprimer ce fait en écrivant de la façon suivante les formules :



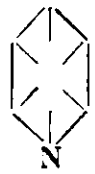
Cette disposition et ces propriétés se conservent dans les noyaux cycliques possédant des doubles liaisons conjuguées. Nous avons

(1) *D. ch. G.*, t. **23**, p. 1272, t. **24**, p. 2689.

vu l'exemple du benzène. Pour les autres on a également proposé des formules telles que les suivantes (1) :



de même encore pour la *pyridine* (2) :



Il y a d'ailleurs, une grande parenté entre ce groupement diène et le noyau terpénique bicyclique; on peut, en effet, les écrire :

Diène. Terpène.

Notre hypothèse des valences libres (ou des liaisons oscillantes) dans les molécules des terpènes n'est donc pas une hypothèse isolée, émise pour expliquer un cas embarrassant ; dans un grand nombre de cas analogues on a été conduit à formuler des hypothèses semblables pour expliquer des anomalies.

Nous avons simplement voulu montrer ici pourquoi, dans le cas particulier des terpènes bicycliques, cette hypothèse nous a semblé absolument nécessaire à la compréhension des propriétés de ces carbures. Les formules qu'elle fournit permettent une interprétation satisfaisante des propriétés de ces corps et, en outre, suggèrent, nous l'avons montré, un certain nombre d'idées qui peuvent permettre de poursuivre méthodiquement l'étude de cette partie délicate de la chimie.

C'est là le double but des formules développées, but qui n'était nullement atteint dans le cas qui nous intéresse par les formules courantes.

(1) *D. ch. G.*, t. **24**, p. 1347-1758.

(2) Bamberger et Pechmann, *D. ch. G.*, t. **24**, p. 3151.

N° 72. — Nitration d'hydrocarbures en milieu basique ou neutre; par M. BATTEGAY et Ph. BRANDT.

(6.7.1922.)

A la suite d'une étude (1) sur les acides anthracène-monosulfoniques obtenus par sulfonation directe de l'anthracène, nous avons été amenés à réaliser des conditions dans lesquelles la nitration de certains hydrocarbures (et probablement d'autres composés), peut s'exécuter en milieu neutre ou basique.

La monosulfonation directe de l'anthracène au moyen d'oléum ou de chlorhydrine sulfurique exige des précautions particulières. Elles consistent à faire emploi d'un dissolvant indifférent et anhydre qui, diluant l'anthracène, le protège vis-à-vis de l'action trop énergique des agents de sulfonation habituels. L'acide sulfurique concentré, qui dissout l'anthracène à la perfection, ne permet pas d'atteindre ce résultat. On obtient toujours des acides disulfoanthracène.

Nous avons, par contre, pu confirmer l'efficacité de l'acide acétique glacial (2). Celui-ci agit évidemment comme diluant. Il favorise aussi très probablement le ralentissement de la sulfonation par le fait qu'il ne dissout l'anthracène qu'en quantités relativement petites. Dans les conditions appropriées à la monosulfonation, en milieu d'acide acétique, la majeure partie de l'anthracène mise en œuvre est, en effet, non dissoute et reste en suspension.

Il nous a paru intéressant d'examiner si l'emploi de dissolvants plus avantageux pour l'anthracène et donnant, par conséquent, plus d'homogénéité à la masse de sulfonation, influence les rendements en monosulfoanthracène. En milieu d'acide acétique glacial, ces derniers atteignent environ 60 0/0 de la théorie.

La pyridine est sans aucun doute un des meilleurs dissolvants pour l'anthracène.

S'il semble avantageux de l'envisager, comme diluant, au point de vue de la dissolution, elle ne peut toutefois être considérée comme indifférente vis-à-vis des agents de sulfonation habituels. La pyridine forme avec eux ainsi qu'avec d'autres acides, chlorures d'acide, etc., des combinaisons bien déterminées qui sont du

(1) BATTEGAY et BRANDT. Etude inédite; note préliminaire (*Bull. de la Soc. ind. de Mulhouse*, Procès-verbal du Comité de Chimie du 12 octobre 1921.

(2) FARBENFABRIKEN FR. BAYER ELBERFELD, *Brevet allemand*, 251.695, Friedl., t. 11, p. 587.

type ammonium et qui représentent des composés pyridinium avec l'azote pentavalent.

Si malgré cette considération, nous n'avons pas hésité à faire des essais avec la pyridine comme milieu de sulfonation, c'est que certains de ces composés pyridinium, notamment cenx du chlorure de l'acide benzoïque, du chlorure de l'acide carbonique (phosgène), et aussi ceux de la chlorhydrine de l'acide sulfurique sont susceptibles d'un dédoublement.

Celui-ci régénère la pyridine et libère le radical acide fixé par elle.

Le dédoublement en question est obtenu aisément p. ex. par l'action des amines et des phénols. Le radical acide libéré, a la faculté de réagir avec ces derniers et les acidyle.

Ainsi l'anhydropyridiniumsulfate préparé d'après Wagner (1), au moyen de chlorhydrine sulfurique et de pyridine, a été employé par cet auteur pour l'obtention des acides sulfaminiques. Verley (2) s'en sert pour préparer les éthers sulfuriques des phénols.

L'anthracène, par son état de non-saturation très développé, nous paraissait tout à fait indiqué pour provoquer également le dédoublement de ces composés pyridinium, et nos expériences ont confirmé ce pronostic.

En milieu franchement pyridinique, donc basique, l'anhydropyridiniumsulfate transforme l'anthracène en monosulfoanthracène (principalement le dérivé α). Les rendements n'atteignent, il est vrai, que 40 0/0 de l'anthracène mis en œuvre. Le reste est de l'hydrocarbure inaltéré.

Ce résultat nous a incités à étendre le principe de cette réaction à d'autres dérivés pyridinium dédoublables.

Nous avons commencé par examiner l'action du nitrate de pyridinium. Il se dédouble facilement et cède son reste acide qui agit sur l'anthracène en donnant comme produit principal du mésomononitroanthracène. Les rendements en produit brut, fusible entre 125 et 135°, sont de 70 0/0 de l'hydrocarbure employé. Il se forme accessoirement et en petites quantités, du nitroanthrone et de l'anthraquinone.

Employant un excès de pyridine, nous réalisons ainsi une nitration en milieu basique qui constitue le pendant de la sulfonation susdite.

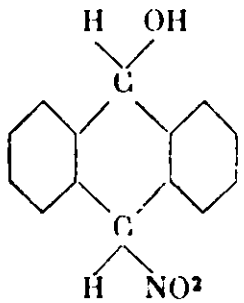
(1) *Berl. Ber.*, 1886, t. **19**, p. 1157.
(2) *Bull. Soc. chim.*, 1901, t. **25**, p. 46.

Le mécanisme de la réaction se rapproche évidemment de celui décrit par Meisenheimer (1), pour la nitration en milieu d'acide acétique glacial et suivi d'un traitement à la soude caustique étendue.

Lors de l'action du nitrate de pyridinium, celui-ci abandonne les éléments de l'acide nitrique :

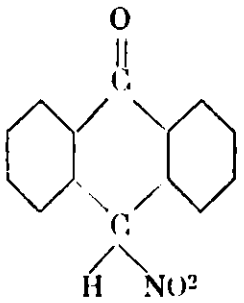
$$C^5H^5N\begin{cases} H \\ ONO^2 \end{cases} = C^5H^5N + HONO^2$$

L'anthracène les fixe en formant le composé intermédiaire hypothétique : le dihydronitronanthranol.



L'existence temporaire de ce terme a été mise en évidence par Meisenheimer au moyen de la séparation d'un certain nombre de dérivés éthérifiés. Sous l'influence de la pyridine, ce dihydronitroanthranol s'anhydrise et donne naissance au mésonitroanthracène.

Nous n'avons pu empêcher une réaction secondaire qui produit par oxydation du nitroanthrone :



et de l'anthraquinone, les deux en petites quantités.

Dans nos essais nous avons varié les proportions d'acide

(1) *Ann. Liebig*, t. **330**, p. 130.

nitrique et de pyridine en employant pour 1 mol. d'anthracène de 1-2 mol. HNO^3 et de 2 1/2 — 4 mol. de pyridine (1).

Nous citerons comme exemple les conditions suivantes :

On mélange dans un ballon de 250 cc. 25 gr. de pyridine (p. éb. 116°) avec 100 cc. de nitrobenzène rectifiée et y ajoute, en refroidissant extérieurement par de la glace, peu à peu 12 gr. d'acide nitrique (d=1,52) débarrassé préalablement des vapeurs nitreuses par un traitement à l'urée ou par un courant d'air. On introduit dans ce mélange 20 gr. d'anthracène finement divisé et chauffe pendant 4 à 5 h. (à 125° température du bain d'huile) en agitant énergiquement. Lorsque la température atteint 125°, un léger dégagement de vapeurs nitreuses se manifeste et dure jusque vers le milieu de l'opération. Celle-ci terminée, on verse le produit de réaction dans 500 cc. d'eau. La liqueur présente une réaction neutre au tournesol et au Congo. On rend alcalin et entraine pyridine et nitrobenzène avec les vapeurs d'eau. Le produit de réaction est filtré et permet de séparer un résidu et un filtrat de couleur rouge sang. Le résidu est lavé à l'eau jusqu'à ce qu'il ne cède plus rien à l'alcali dilué. Puis on le sèche et l'épuise à l'alcool. La majeure partie s'y dissout en donnant une liqueur jaune foncé. Par concentration et cristallisation, on sépare le mésonitroanthracène brut p. f. 125-135°. Il est recristallisé dans l'alcool, puis distillé dans le vide où il passe autour de 275° sous 17 mm. de pression (Hg). A la suite d'une ou deux nouvelles recristallisations dans l'alcool, l'on obtient le produit pur formant des petits cristaux jaune vif et fusible à 145°.

Il correspond dans toutes ces réactions au mononitroanthracène décrit par Meisenheimer (2). Nous l'avons en outre analysé :

Analyse. — Subst., 0gr,2910; volume d'azote : 16 cc.; t = 20°; p = 747; soit N 0/0, 6,14. Calculé pour $C^{14}H^9NO^2$: N 0/0, 6,27.

Par réduction nous avons identifié la mésoanthramine, caractérisée par sa couleur jaune, la forte fluorescence verte de sa solution alcoolique et son p. f. 145-150° (en se ratatinant à 135°). Le produit qui résulte de l'épuisement à l'alcool bouillant est brun et ne renferme plus de dérivés nitrés. Les réactions qualitatives

(1) Il est intéressant de remarquer que Perkin (*Soc.*, t. 59, p. 638), en étudiant l'action de HNO^3 sur l'anthracène suspendu en différents milieux, employa 1 p. d'acide nitrique fumant sur 2 p. de pyridine neutralisée par HNO^3. Il obtint du dinitroanthracène.

(2) *Loc. cit.*

et le p. f. 270° font supposer qu'il s'agit principalement d'anthraquinone. Après recristallisation dans le xylène, le produit forme des aiguilles encore brunes fusibles à 274° et n'abaissant pas le point de fusion de l'anthraquinone. La réaction rouge sang qu'elles donnent avec hydrosulfite et alcali ne permet plus de doute, il s'agit bien d'anthraquinone.

Le filtrat séparé du mésonitroanthracène et de l'anthraquinone est acidulé avec de l'acide acétique. Il y a formation d'un précipité floconneux, orangé. Filtré et séché, nous l'épuisons au sulfure de carbone. La dissolution est pour ainsi dire complète. Elle est traitée à chaud avec du noir animal, filtrée et concentrée. Elle abandonne au refroidissement un corps jaunâtre en petites quantités. Recristallisé à deux reprises dans le sulfure de carbone, il devient blanc, et présente d'une manière constante l'intervalle des temp. 140 148° pour la fusion.

Nous avons pu identifier cette substance avec le nitroanthrone décrit par Meisenheimer (1), dont il n'abaisse pas le point de fusion lorsqu'il est mélangé à lui. Insoluble dans les alcalis à froid, il s'y dissout, à chaud, en rouge. Nous avons également précipité, de cette solution alcaline, la modification rouge du nitroanthranone. Il suffit d'y ajouter à froid un acide minéral dilué, p. ex. l'ac. H^2SO^4 glacé. Cette modification rouge n'a pas de point de fusion, et est immédiatement soluble dans l'alcali à froid. Il se dissout en jaune dans l'éther.

En essayant d'appliquer ce mode de nitration à la naphtaline, qui peut également être sulfonée en milieu basique (2), nous constatons que cet hydrocarbure est bien plus réfractaire.

Dans les conditions que nous venons d'indiquer pour l'anthracène, la majeure partie de la naphtaline reste inaltérée. Il se forme incontestablement de l'α-nitronaphtaline et à côté de l'acide nitro-*o*-phtalique (1.2.3), fusible à 220°.

Les conditions deviennent plus favorables quand on ajoute au mélange nitrant du chlorure de zinc anhydre.

Nous avons ajouté à 16 gr. de naphtaline (1 mol.), mise en fusion un mélange de 15 gr. d'acide nitrique $d = 1,52$ (env. 2 mol.), de 30 gr. de pyridine (p. é. 116°) (env. 3 mol.), et de 40 gr. de chlorure de zinc anhydre (env. 3,5 mol.).

(1) *Loc. cit.*

(2) Battegay et Dorier *Bull. de Mulh.*, Comité de chimie, Procès-verbal du 12 octobre 1921.

Le tout a été chauffé, en remuant convenablement, 5 h. à 180°. Après refroidissement on verse dans l'eau. On alcanilise et entraîne naphtaline et nitronaphtaline à la vapeur d'eau surchauffée. Ces deux produits filtrés et séchés sont séparés par sublimation et recristallisation. On obtient avec un rendement d'environ 40 0/0, une α-nitronaphtaline fusible à 57° (au lieu 61°). La liqueur alcaline résiduelle de la distillation à la vapeur d'eau renferme l'acide nitrophtalique fortement souillé par des produits bruns.

Ces derniers essais sur la naphtaline ont été faits en collaboration avec M. Jean Moritz, auquel nous renouvelons nos meilleurs remerciements.

(Ecole supérieure de Chimie de Mulhouse.)

N° 73. — Action de la lumière sur le mésonitroanthracène; par M. BATTEGAY, Ph. BRANDT et J. MORITZ.

(6.7.1922)

Au cours de notre étude sur le mésonitroanthracène (1), nous avons constaté que la solution alcoolique (C^2H^5OH) étendue (mol.-gr./20000 p. l.) et primitivement jaune, a la curieuse propriété de prendre, au bout de relativement peu de temps (environ 2 h.), une forte fluorescence verte lorsqu'on l'expose au soleil. Cette solution insolée dégage une odeur d'acétaldéhyde nettement perceptible. Il y a donc un phénomène d'oxydation et de réduction, qui est d'ordre photochimique puisque la même solution, à l'abri de la lumière, est stable. La fluorescence est due à un composé éminemment oxydable qui, agité avec de l'air, absorbe apparemment avec avidité l'oxygène pour donner une solution incolore ou presque incolore. Cette solution décolorée, réexposée au soleil, reprend de la fluorescence. Cette réapparition est cependant extrêmement rapide et a déjà lieu au bout de quelques minutes. On peut répéter indéfiniment ce jeu d'apparition et de disparition de fluorescence, du moins tant que la solution reste alcoolique. En solution éthérée les phénomènes sont semblables.

L'emploi d'une dissolution de mésonitroanthracène plus concentrée (mol.-gr./800 p. l. d'alcool), présente à la suite de l'insolation une fluorescence plus accentuée. Il y a en outre un dépôt d'aiguilles jaunes, d'un composé relativement peu soluble dans l'alcool. Ces aiguilles sont fusibles à 275° et donnent avec hydro-

(1) Voir note précédente.

sulfite et alcali aqueux une coloration rouge-sang. Il s'agit évidemment d'anthraquinone.

En insolant des solutions alcooliques de mésonitroanthracène saturées à chaud, la fluorescence est quelque peu voilée par la coloration brune assez intense que prend la liqueur. On y décèle facilement, au moyen de la réaction de Peter Griess, la présence d'acide azoteux.

Il résulte de ces expériences que dans les conditions indiquées, le mésonitroanthracène est décomposé, et qu'il donne lieu a une oxydation transformant l'alcool éthylique en acétaldéhyde. La décomposition du nitroanthracène passe, sans doute, par un produit de réduction jusqu'à présent indéterminée. Celui-ci se transforme lui-même par oxydation en anthraquinone.

Notre première supposition que le mésonitroanthracène subit une réduction photochimique similaire à celle du nitrobenzène qui est réduit en solution alcoolique, au bout de quelques mois, en aniline (1), n'a pu être vérifiée jusqu'à présent. D'après cette supposition, il se produirait de la mésoanthramine. Celle-ci se dissout effectivement avec une forte fluorescence verdâtre, également instable, par suite d'une oxydation donnant encore naissance à de l'anthraquinone. Les solutions alcooliques de la mésoanthramine sont incomparablement moins sensibles vis-à-vis de l'action de l'air que celles obtenues par insolation du mésonitroanthracène. En outre, comment expliquer la possibilité de répéter, pour ainsi dire, indéfiniment l'apparition et disparition de fluorescence, si celle-ci provenait uniquement de la mésoanthramine (2) ? Il est possible qu'elle se forme intermédiairement ; mais la fluorescence finale résultant de l'insolation du mésonitroanthracène passe incontestablement par l'anthraquinone. Nous avons pu nous convaincre, en effet, par l'expérience, que l'anthraquinone en présence d'alcool éthylique est transformée rapidement sous l'influence d'une insolation, en un produit de réduction fluorescent dont les réactions ne concordent nettement ni avec l'anthrahydroquinone (3) ni avec l'anthranol.

L'alcali aqueux provoque dans cette solution alcoolique fluorescente une coloration verdâtre, alors que l'anthrahydroquinone

(1) Ciamician et Silber, *D. ch. G.*, 1886, t. 19, p. 2899.

(2) La présence d'acide azoteux pourrait d'ailleurs encore transformer cette mésoanthramine en dérivé du dianthryle (v. Kaufler et Suchanek, *Berl. Ber.*, t. 40, p. 529; Kurt H. Meyer et Hans Schlosser, *Berl. Ber.*, t. 46, p. 29.

(3) Depuis la communication de la présente note, nous avons pu nous rendre compte que l'anthrahydroquinone, en présence de beaucoup d'alcool, donne

donnerait une liqueur rouge, et l'anthranol une liqueur orangée. La présence d'anthranol est déjà peu vraisemblable, par le fait que sa solution présente une fluorescence bleue très caractéristique

A cette occasion, mentionnons que l'anthrone en solution alcoolique et insolée donne également cette même fluorescence verte instable vis-à-vis de l'oxygène et une formation d'acétaldéhyde En la supprimant on voit apparaître la fluorescence bleue de l'anthranol. Il y a donc, d'une part, oxydation en anthraquinone, accompagnée de la réduction, qui donne la fluorescence verte et, d'autre part, isomérisation de l'anthrone en anthranol.

Le produit de réduction avec la fluorescence verte se réoxyde donc plus facilement que l'anthranol.

Ces considérations expliquent également la différence de rapidité mentionnée plus haut, avec laquelle apparaissent la première fluorescence et celle qui suit une première décoloration.

(Ecole supérieure de Chimie de Mulhouse.)

N° 74. — Relation entre la richesse en manganèse et la proportion de cendres dans les feuilles jeunes et âgées; par F. JADIN et A. ASTRUC.

(6.7.1922.)

Les recherches que nous avons effectuées (1), il y a une dizaine d'années, sur 80 plantes environ « appartenant à 32 familles botaniques différentes » ont, semble-t-il, apporté une certaine contribution aux études antérieures simplement amorcées, sur la *généralisation de la présence du manganèse dans le règne végétal.*

Il y a quelques mois, Gabriel Bertrand et Mme Rosenblatt (2) ont, à nouveau, insisté sur la présence générale du manganèse dans les plantes et, précisant mieux la question, ont étudié pour quelques exemples, la répartition de ce métal dans les divers organes d'une même plante ainsi que dans les différentes parties d'un même organe. Comme nous en 1913, mais d'une manière plus détaillée, ces deux savants ont étudié récemment (3) les

effectivement avec de l'alcali une coloration verte et non pas une coloration rouge. Celle-ci n'apparaît qu'en milieu franchement aqueux et disparaît par l'addition d'une quantité suffisante d'alcool. (Voir aussi CLAUSS, *D. ch. G.*, 1879, t. **10**, p. 97).

(1) *C. R.*, t. **155**, p. 406; t. **156**, p. 2023; t. **159**, p. 268. — *Journ. de Ph. et de Ch.* (7), t. **7**, p. 155. — *Rev. scient.*, 1916, p. 589.

(2) *Bull. Soc. chim.* (4), t. **29**, p. 910; t. **31**, p. 125.

(3) *Bull. Soc. chim.* (4), t. **31**, p. 345.

variations de la teneur en manganèse des feuilles avec l'âge et ils ont montré que les végétaux se comportent de manière fort différente suivant l'espèce considérée, parfois même suivant les conditions de végétation d'une même espèce.

La question du manganèse dans le règne végétal ayant été, pendant longtemps, dans notre domaine de recherches, il nous sera permis de présenter quelques observations complémentaires relatives à nos résultats et à ceux de G. Bertrand et Mme Rosenblatt.

« Il est probable, écrivent ces derniers dans leur article sur les feuilles jeunes et âgées, que les différences individuelles, la saison, le terrain, l'exposition même, modifient dans une certaine mesure la marche et l'intensité du phénomène d'accumulation du manganèse dans les organes des plantes ».

On ne saurait mieux dire et nous sommes pleinement de cet avis; mais c'est précisément pour cette raison même qu'il nous semble délicat de vouloir établir des règles trop précises, trop détaillées, au sujet de la répartition du manganèse sur une même série de feuilles, d'après les dosages effectués sur celles qui possèdent des dimensions comparables. Car les variations entre les diverses feuilles qui se suivent ne portent, généralement, que sur des centièmes de milligramme de manganèse pour 100 de végétal frais, ou de végétal sec.

Pour si sensible que soit la méthode colorimétrique de dosage du manganèse, les différences qui existent assez souvent, — et dans des sens différents, — entre les résultats consécutifs obtenus avec les feuilles d'un même tableau, dans les données de G. Bertrand et de Mme Rosenblatt, montrent suffisamment qu'il n'est possible de déduire une conclusion générale qu'en envisageant l'ensemble, abstraction faite de certains chiffres ne cadrant pas toujours avec la règle en question.

C'est la considération pour laquelle, dans une partie de notre long travail sur le manganèse, nous n'avons envisagé que les cas très différents de feuilles franchement jeunes et de feuilles franchement âgées, divisant ainsi simplemsnt en *deux*, les feuilles d'un *même* végétal et n'opérant jamais de dosage sur des quantités d'organe frais inférieures à 25 grammes.

Nous rappelons ci-dessous nos chiffres, auxquels nous ajoutons ceux fournis par un *Photinia*, ainsi que ceux obtenus sur deux exemples par une seconde expérience, et enfin une colonne indiquant les cendres pour 0/0 de ces divers matériaux d'étude.

	Cendres p. 100 (en grammes).		Manganèse p. 100 en milligr.).					
			Organe frais.		Organe sec.		Cendres.	
	F. jeunes.	F. âgées.	F. jeunes.	F. âgées.	F. jeunes.	F. âgées.	F. jeunes.	F. âgées.
Cratægus glabra	3,50	4,25	0,80	1,40	2,93	3,58	57,14	51,09
Eriobothrya japonica	2,25	4,65	1,20	1,40	4,37	2,95	53,33	30,10
Prunus aurocerasus	1,78	4,00	0,80	1,52	3,23	3,91	44,94	37,92
Pittosporum sineuse	2,08	3,34	1,20	1,80	4,29	4,97	57,69	53,89
Evonymus europœus	3,85 1,36	8,40 6,04	0,60 0,56	1,20 0,40	1,71 2,62	2,92 1,64	15,58 41,17	14,28 6,62
Ligustrum vulgare	2,15 2,06	4,77 3,54	1,50 0,84	4,50 2,40	4,77 2,42	14,28 7,34	69,77 40,77	94,24 67,79
Laurus nobilis	1,15	2,10	1,20	2,00	4,34	5,33	104,34	95,23
Photinia serrulata	1,40	2,74	0,80	1,40	2,93	3,58	57,14	51,09

Parmi les conclusions que nous avions tirées de nos résultats, au point de vue de la teneur en manganèse, rapportons les suivantes (1) :

a) « ... Les nombres trouvés par l'analyse doivent être considérés comme ayant une *valeur relative* et *non absolue* » ;

b) « ... Lorsqu'on rapporte les résultats au poids frais, les feuilles jeunes sont moins riches que les feuilles âgées » ;

c) « Rapportées au poids sec, ces différences, bien que restant du même ordre, sont toutefois moins sensibles » ;

d) « *Rapportées aux cendres, ces différences deviennent d'ordre inverse...* » ;

e) ... Les chiffres fournis « *présentent quelques exceptions...* ».

La plupart de ces conclusions se trouvent, à la vérité, confirmées par les recherches de G. Bertrand et Mme Rosenblatt. Sur les 17 végétaux étudiés par eux, les auteurs reconnaissent, du reste, que pour le cytise, le lierre, l'iris, le buis « les feuilles âgées arrivent à être plus riches (en manganèse) que les jeunes » ; que chez les lilas, le syringa et le troène, la teneur reste « plus élevée à la fin qu'au début » ; que pour la clématite et l'arbre de Judée « la proportion de manganèse parait aller sans cesse en augmentant... »

Dans notre travail, nous avons rapporté aux cendres les résultats trouvés en manganèse et nous avons souligné, à dessein, la conclusion (*d*), parce qu'il nous semble assez rationnel d'établir ainsi des comparaisons entre les éléments minéraux des organes. Cette richesse plus grande en manganèse des cendres de feuilles jeunes comparées aux feuilles âgées, se retrouve encore dans une douzaine d'exemples du tableau de G. Bertrand et Mme Rosenblatt.

Ainsi donc, les règles que nous avions établies en nous basant sur des chiffres de « valeur relative et non absolue » et en indiquant qu'elles présentaient « quelques exceptions » conservent tout leur intérêt ; et nous sommes bien d'accord avec G. Bertrand et Mme Rosenblatt pour admettre que les variations des feuilles en manganèse obéissent à des règles « compliquées ».

N'est-il pas permis, de l'examen des chiffres obtenus par nous et par G. Bertrand et Mme Rosenblatt, de tirer quelque autre comparaison ?

Il nous semble que le pourcentage en manganèse des feuilles jeunes et âgées, considérées à l'état frais, est assez eu rapport

(1) *C. R.*, t. 156, p. 2023.

avec la teneur en cendres des mêmes organes. Nous n'avons pas mis en lumière ce point dans l'exposé de nos résultats antérieurs. Mais le tableau complété ci-dessus est assez significatif à cet égard.

Pour tous les exemples, la proportion pour 0/0 de cendres des feuilles âgées est plus forte que celle des feuilles jeunes et la richesse en manganèse, en considérant les feuilles à l'état frais, est dans le même sens; dans deux exemples (*Evonymus*, *Ligustrum*) deux séries d'expériences effectuées sur des feuilles d'arbres différents montrent encore et respectivement les feuilles les plus riches en cendres, également les plus chargées en manganèse. L'ensemble des résultats de G. Bertrand et Mme Rosenblatt est d'allure analogue et parfois frappante; et lorsque pour des plantes, comme la betterave et l'aucuba, la quantité de manganèse est *nettement* maxima « dès le début du développement de la feuille », on constate, parallèlement, que les cendres pour 0/0 suivent une même direction, comme quantité.

En résumé, il est possible qu'il existe certains rapports entre la richesse des feuilles en laccase d'une part et en manganèse d'autre part, ou bien quelques relations entre le manganèse accumulé dans les feuilles et leurs diverses fonctions, ainsi que l'expriment G. Bertrand et Mme Rosenblatt. Mais il nous paraît que cette variabilité de teneur en manganèse dans les feuilles différemment âgées d'un même végétal est, dans son ensemble, en concordance assez étroite avec la proportion de matières minérales qu'elles contiennent et dont les cendres fournissent la représentation la plus simple.

Sur un même végétal, les feuilles considérées à l'état frais, mais d'âge différent, qui, à l'incinération, laissent le pourcentage en cendres le plus élevé, paraissent être les plus riches en manganèse.

Tout ceci n'est qu'une constatation et ne préjuge en rien du rôle joué par le manganèse dans les feuilles.

N° 75. — Recherches chimiques sur la sucrase; par E. CANALS.

(26.6.1922).

Dans les conclusions de mon travail sur le rôle physiologique du magnésium chez les végétaux (1), je signalais que le liquide

(1) E. Canals. Du rôle physiologique du magnésium chez les végétaux, *Thèse, Sciences*, Paris, 1920.

nutritif de Raulin sans magnésium, était non seulement incapable, comme l'avait déjà indiqué RAULIN (1), d'assurer un développement normal de l'*Aspergillus niger*, mais encore de favoriser l'éclosion de la plus « chétive végétation ».

J'ajoutais que le milieu nutritif (2), dans ce cas ne renfermait pas, même après quatre jours de culture, de traces sensibles de sucre interverti. Or, en ajoutant, à ce même milieu, stérile à l'égard de l'Aspergillus, une trace de magnésium, déjà, au bout de vingt quatre heures, la surface du liquide présentait des points végétatifs, et surtout, le liquide nourricier réduisait très nettement la liqueur cuivrique.

Rapprochant ces résultats de ceux obtenus par TRIBOT (3) sur la sucrase, j'indiquais que le magnésium devait permettre à ce cryptogame de former de l'invertine et, par suite, jouer dans la sucrase un rôle catalytique analogue à celui du manganèse dans les oxydases.

C'est dans le but de vérifier cette hypothèse que j'ai entrepris l'étude chimique de la sucrase.

PREMIÈRE PARTIE

I. — *Analyse qualitative des cendres de sucrase. Matériel d'étude.*

Les sucrases utilisées dans ce travail ont été préparées, soit en partant de la levure de bière, soit de l'*Aspergillus niger* et les méthodes de préparation ont été empruntées aux travaux soit de BOURQUELOT (4), soit de G. BERTRAND (5), se rapportant à cette

(1) J. RAULIN. Études chimiques sur la végétation. *Thèse, Sciences*, Paris, 1870.

(2) Le milieu nutritif que j'utilisais était un peu différent de celui de Raulin. Voir Thèse, *loc. cit.*, p. 108.

(3) J. TRIBOT. Sur l'influence accélératrice de la magnésie dans la transformation du saccharose. *C. R. Acad. Sciences*, Paris, 1908, t. **147**; 1909, t. **148**.

(4) M. BOURQUELOT. Recherche dans les végétaux du sucre de canne à l'aide de l'invertine et des glucosides à l'aide de l'émulsine, *Journ. Ph. Chim.*, 1902, 6e, t. **14**.

(5) G. BERTRAND, M. et Mme ROSENBLATT. Recherches sur l'hydrolyse comparée du saccharose par divers acides en présence de la sucrase de levure. *Bull. Soc. chim.* (4e), 1912, t. **11**.

G. BERTRAND, M. et Mme ROSENBLATT. Recherches sur l'hydrolyse comparée du saccharose par divers acides en présence du sucre de l'Aspergillus niger. *Bull. Soc. chim.* (4e), 1912, t. **11**.

diastase. Je me suis servi également de sucrases commerciales préparées par les établissements Byla, et d'un échantillon ancien de la collection du Laboratoire.

Mode opératoire.

Une certaine quantité de sucrase (1 à 2 gr.) est calcinée à douce chaleur dans une capsule en platine jusqu'à cendres blanches. Ces cendres sont d'abord épuisées par l'eau bouillante, dans laquelle on recherche les sels solubles, et le résidu du traitement à l'eau est repris par NO^3H à 1/10.

Recherche des sels solubles. — Dans la solution obtenue par épuisement des cendres à l'eau bouillante, je recherchais : K, Na, SO^4H^2, PO^4H^3, HCl, par les méthodes classiques d'analyse.

La recherche du potassium, effectuée à l'aide de l'acide picrique donnait des résultats négatifs; avec le chlorure de platine, j'ai pu au contraire caractériser le potassium dans la plupart des sucrases examinées. Voici la technique suivie : dans un verre de montre, on place 1 cc. du liquide à essayer, on acidule légèrement par HCl 1/10 et on ajoute X gouttes de solution de chlorure de platine à 1 0/0. On évapore sur le bain-marie jusqu'au tiers du volume primitif, on laisse refroidir, ajoute 1 cc. d'alcool à 95° et on examine au microscope. Si les cristaux de chloroplatinate de potassium ne sont pas bien formés, on abandonne sous cloche pendant 12, 24 et même 48 heures. On caractérise ainsi très nettement de faibles traces de K.

Le sodium était recherché avec une solution fraîche d'antimoniate de potassium préparée selon les indications données dans le guide pour les manipulations de chimie biologique de G. Bertrand et P. Thomas.

Traitement par NO^3H. — Le résidu du traitement à l'eau était repris par NO^3H 1/10, je recherchais classiquement CO^2, PO^4H^3, Fe, Al, Ca, Mg. Sauf dans un cas, les cendres des sucrases examinées étaient entièrement solubles dans l'acide azotique à 1/10. L'analyse de la sucrase laissant un résidu insoluble dans les acides, a été complétée en fondant le résidu du traitement par les acides, avec le mélange $CO^3Na^2 + CO^3K^3$. J'ai ainsi décelé SiO^2 et Al, en fortes proportions et assez nettement mis en évidence du Fe.

II. — *Analyse qualitative des cendres des solutions diastasiques de sucrase.*

Les solutions diastasiques de sucrase étaient préparées de la façon suivante. On pèse 1 gr. de sucrase que l'on place dans 100 cc. d'eau distillée. On ajoute 1 cc. de toluène et on abandonne en vase clos pendant 24 heures à 37°. On filtre rapidement au hüchner et la solution bien limpide est mise à évaporer dans la capsule en platine. On calcine à douce chaleur et on traite les cendres blanches par de l'eau bouillante d'abord, puis le résidu est repris par de l'eau acidulée d'acide azotique.

Dans ces solutions on recherche comme précédemment K, Na, Fe, Al, Ca, Mg, SO^4H^2, HCl, PO^4H^3.

Cendres de sucrase.	Solubles dans H^2O.					Solubles dans NO^3H 1/10.						Résidu insoluble.	
Sucrase :	K.	Na.	SO^4H^2.	PO^4H^3.	HCl.	Fe.	Al.	Ca.	Mg.	CO^2.	PO^4H^3.	SiO^2.	Fe, Al.
I (échantillon commercial).....	Traces	Prés.	Traces	Prés.	Traces	Traces	Traces	Prés.	Prés.	Faibles traces	Prés.	Prés.	Prés.
II (échantillon commercial).....	Traces			Prés.		Traces		Prés.	Prés.		Prés.		
III (collection).....	Traces	Traces		Prés.		Traces		Traces	Prés.		Prés.		
IV (préparé avec levure).....	Traces			Prés.				Traces	Prés.		Prés.		
V (préparé avec levure).....								Prés.	Prés.		Prés.		
VI (préparé avec levure).....	Traces			Prés.	Traces	Traces		Prés.	Prés.		Prés.		
VII (préparé avec Aspergillus).....	Prés.		Traces	Prés.		Traces			Prés.		Prés.		
VIII (préparé avec Aspergillus).....	Prés.		Traces	Prés.		Traces			Prés.		Prés.		

Cendres des solutions diastasiques.	Solubles dans H^2O.					Solubles dans NO^3H 1/20.				
	K.	Na.	SO^4H^2.	PO^4H^3.	HCl.	Fe.	Al.	Ca.	Mg.	PO^4H^3.
Sucrase I.....		Traces		Présence				Présence	Présence	Présence
— II.....				Présence				Présence	Présence	Présence
— III.....	Traces			Présence				Traces	Présence	Présence
— IV.....								Présence	Présence	Présence
— VI.....								Présence	Présence	Présence
— VII.....	Traces			Présence		Traces			Présence	Présence
VIII.....	Traces			Présence		Traces			Présence	Présence

Ces tableaux montrent que les éléments minéraux prédominants, dans toutes les diastases et les solutions diastasiques, sont le *magnésium* et l'*acide phosphorique*.

III. — *Dosage du magnésium et de l'acide phosphorique dans les solutions diastasiques de sucrase.*

Le fer ou l'aluminium ne se trouvant pas en quantités dosables, le mode opératoire utilisé pour le dosage du magnésium est le suivant : les solutions diastasiques de sucrase préparées comme précédemment sont évaporées à siccité au bain-marie puis calcinées à douce chaleur. Les cendres blanches sont reprises par NO^3H à 1/20 et on fait bouillir jusqu'à dissolution.

La solution obtenue, ordinairement limpide, est traitée par l'ammoniaque jusqu'à réaction faiblement alcaline. On acidule ensuite par l'acide acétique et on traite à l'ébullition par l'oxalate d'ammonium. Ca ainsi précipité est recueilli et dosé; dans le filtrat on dose Mg en suivant la technique que j'ai développée précédemment dans ce même *Bulletin* (1). Le dosage de l'acide phosphorique, seul acide existant, en proportions notables, dans la solution diastasique, était effectué classiquement. Les cendres de la solution, dissoutes dans NO^3H 1/20 sont additionnées en présence de teinture de cochenille, d'ammoniaque jusqu'à alcalinisation légère, puis acidulées par II gouttes d'acide acétique. P^2O^5 est ensuite dosé à chaud, par une liqueur titrée d'acétate d'urane (2).

Voici mes résultats en milligrammes pour 1 gramme de sucrase :

Cendres des solutions diastasiques.	Ca.	Mg.	P^2O^5
Sucrase I.....	2	6,9	38
— II.....	1,8	8,2	51
— III.....	néant	12,4	
— IV.....	1,1	1,6	3
— VI.....	1,6	1	3,7
— VII.....	néant	0,75	9
— VIII.....	néant	0,15	6

(1) E. Canals. Du dosage du calcium et du magnésium dans différents milieux salins, *Bull. Soc. chim.* (4e), 1922, t. **31**, p. 187.

(2) J'avais au préalable, avec une même solution diastasique, vérifié que le

Conclusions.

De ces tableaux et chiffres on peut conclure que :

1° Les sucrases de diverses origines, possèdent toutes du magnésium et de l'acide phosphorique en proportions notables, alors que les autres éléments minéraux peuvent faire défaut ou n'exister parfois qu'à l'état de traces;

2° Dans les solutions diastasiques obtenues avec ces diverses sucrases, le magnésium et l'acide phosphorique prédominent plus nettement encore ;

3° La teneur en Mg et P^2O^5 de ces solutions diastasiques, est très variable. Nous verrons prochainement quelle relation existe entre cette teneur et le pouvoir hydrolysant de ces solutions.

(*A suivre.*)

dosage de P^2O^5 par les méthodes de précipitation (au nitro-molybdate d'ammoniaque d'une part, au phosphate ammoniaco-magnésien d'autre part) me donnaient des résultats à peu près identiques à ceux obtenus par volumétrie.

LA SIGNIFICATION ACTUELLE
DES POIDS ATOMIQUES

Conférence faite devant la Société chimique de France le 12 juillet 1922

Par M. Théodore W. RICHARDS
Professeur à l'Université d'Harvard.

Monsieur le Président,

Mesdames, Messieurs,

Votre accueil si cordial me fait grand plaisir. J'avais toujours vivement désiré rencontrer mes éminents collègues en France, et cette réunion me donne l'occasion si longtemps souhaitée. Ici, à Paris, Lavoisier a fondé la Chimie moderne en appliquant les méthodes quantitatives à la solution du problème séculaire de la combustion. Ici, en France, également, beaucoup d'autres chimistes de grande valeur ont travaillé avec un résultat magnifique. Berthollet, Gay-Lussac, Dumas, Chevreul, Pasteur, Berthelot et Moissan ont apporté des contributions inestimables à la connaissance des relations chimiques de la matière et de l'énergie; et aujourd'hui, vous, Messieurs, éminents représentants de la France, vous continuez dignement ce grand travail.

Votre accueil généreux est plus qu'un hommage personnel; il s'adresse aussi à la nation toujours amie de l'autre côté de l'Océan. Je vous apporte d'Amérique un message d'amitié, d'admiration et de sympathie. Pendant les longues et terribles années de la grande guerre et maintenant dans le dur effort du relèvement, notre sympathie pour vos chagrins et notre admiration pour votre indomptable courage ont été vives et profondes. Je vous apporte nos vœux les plus ardents pour des jours de paix plus heureux et pour le bonheur des années à venir.

L'importance toujours actuelle des poids atomiques.

Parmi les sujets sur lesquels vous auriez pu désirer que je parle, la question des poids atomiques occupe une place prédominante. Je me propose donc de vous entretenir aujourd'hui de la détermination des poids atomiques, en relation avec les progrès modernes de la Science.

Depuis que Dalton a proposé la théorie chimique atomique, il y a bientôt cent vingt ans, les poids atomiques ont joué un rôle très important dans la chimie. Les découvertes récentes ont amplifié et non amoindri l'importance de la théorie atomique, bien que quelques-unes de ses doctrines aient grandement évolué.

Autrefois, nous croyions que ce que l'on désignait sous le nom d'élément était incapable de désintégration, et nous étions certains que tous les atomes de chaque substance élémentaire étaient identiques en poids. Aujourd'hui, nous sommes sûrs qu'au moins trois éléments bien étudiés (uranium, thorium et radium) se désintègrent spontanément par étapes successives, et nous avons de fortes raisons de croire que d'autres encore, sous des actions assez puissantes, peuvent de la même façon se scinder en atomes plus simples. De plus, nous savons que beaucoup de substances élémentaires sont composées d' « isotopes », c'est-à-dire de deux ou plusieurs variétés ayant des atomes de poids différents, quoique identiques dans les autres propriétés, fait qui a été prédit pour la première fois par Soddy.

Ces découvertes inattendues ont beaucoup modifié, mais n'ont aucunement détruit la signification de la détermination exacte des poids atomiques. Nous ne devons pas oublier que les éléments, tels que nous les connaissions jadis, sont toujours aussi permanents qu'autrefois pour ce qui est des réactions chimiques ordinaires qui concernent la vie de chaque jour. Même si, sous des chocs très violents, ils peuvent se désintégrer, les éléments communs, usuels, conservent absolument leur individualité sous l'action de forces telles que celles qu'ils rencontrent dans les réactions concernant les êtres vivants ou les opérations industrielles. De plus, les isotopes sont si difficiles à séparer que leurs mélanges existant déjà sur la terre, resteront, dans la plupart des cas, tels qu'ils sont pendant bien des siècles encore. Les poids atomiques actuels, déterminés exactement, représenteront dans l'avenir, comme ils l'ont fait dans le passé, les proportions

exactes suivant lesquelles peuvent se combiner les substances élémentaires existant actuellement sur la terre, même quand ces substances sont des mélanges d'isotopes. La théorie des isotopes dépend elle-même grandement de l'analyse quantitative. Ce n'est que lorsque des échantillons de plomb possédant différents poids atomiques eurent été découverts et déterminés par la méthode gravimétrique que l'existence des isotopes a reposé sur une base certaine. Aujourd'hui, pour déterminer les différentes valeurs appartenant aux constituants isotopiques, l'admirable méthode d'Aston est la meilleure ; mais les résultats obtenus par cette méthode ne peuvent être traduits en poids atomiques que par comparaison avec les valeurs d'éléments « purs » déterminés par l'analyse quantitative. En outre, la détermination des poids atomiques actuels des éléments est le seul moyen que nous ayons de connaître la proportion exacte des constituants dans les mélanges de deux isotopes, puisque la méthode d'Aston ne peut pas donner une estimation quantitative exacte de cette proportion. Le rapport des isotopes dans un cas donné est une quantité très importante, puisque ce rapport peut indiquer leur tendance relative à se former, comme Aston l'a suggéré. Ainsi les proportions d'isotopes dans un mélange actuellement existant sont peut-être une fonction des structures atomiques fondamentales des différentes variétés, et ces proportions ne peuvent être trouvées que par l'analyse quantitative exacte.

Il ne peut faire de doute que les entités que nous appelons poids atomiques, soit ceux des différents isotopes, soit ceux des mélanges terrestres constants d'isotopes, sont peut-être les plus remarquables des documents physiques que la nature nous a donnés concernant les premières périodes de l'évolution de l'Univers. Ils sont les témoins muets de l'apparition du cosmos hors du chaos, et leur signification est une des premières préoccupations du chimiste philosophe. Ils sont, de plus, la base de la puissante force de gravitation.

L'homme n'est pas encore en état de connaître aucun poids atomique simple avec exactitude. Par conséquent la détermination exacte des poids atomiques repose sur un travail de laboratoire précis; et afin d'arriver aux réelles valeurs de ces quantités fondamentales, les méthodes physiques et chimiques doivent être perfectionnées et révisées afin d'en éliminer les erreurs systématiques ou accidentelles.

Précautions générales dans la détermination des poids atomiques.

Quelles sont, maintenant, les précautions les plus importantes à prendre dans un tel travail? Je parlerai seulement des vieilles méthodes gravimétriques pour la détermination des poids atomiques des substances élémentaires terrestres actuelles, laissant la discussion de la très intéressante méthode d'Aston à d'autres qui l'ont employée réellement.

En premier lieu, nulle partie des substances que l'on pèse ne doit pouvoir être soupçonnée de contenir des impuretés accidentelles; autrement sa pesée ne signifierait rien. Ceci est un point qui n'est pas facilement atteint, car les liquides attaquent souvent les vases qui les contiennent et absorbent des gaz, les cristaux retiennent du solvant, les précipités entraînent des impuretés, les substances séchées reprennent de l'eau, et les solides, même à haute température, ne perdent pas toujours les impuretés qu'ils contiennent.

En second lieu, lorsqu'une analyse est commencée, toute trace de substance destinée à être pesée doit être recueillie et portée directement à la balance. La difficulté provient ici de l'estimation, ou même de la recherche, des traces infimes de substances restant en solution, ou perdues par vaporisation aux hautes températures. En résumé, « l'entière exactitude et rien que l'exactitude », tel est le but. Le côté chimique de la question est beaucoup plus compliqué et incertain que l'opération physique de la pesée. Pour cette raison il n'est ni nécessaire, ni judicieux d'employer de grandes quantités de substances; pour chaque expérience 5 à 20 grammes sont largement suffisants.

Il est beaucoup plus facile de peser une substance à un centmillième près que d'être certain que la substance ne contient pas 0,001 0/0 d'impureté. Les difficultés véritables précèdent l'introduction de la substance dans la cage de la balance (1). Chaque substance doit être considérée comme impure, chaque réaction comme incomplète, chaque mesure comme susceptible d'erreur, jusqu'à ce que l'on ait obtenu la preuve du contraire. C'est seulement au moyen du plus grand soin, appliqué avec un jugement toujours en éveil, que les pièges inattendus qui se cachent dans les opérations compliquées peuvent être découverts et déjoués.

(1) Richards, « *Methods used in Precise Chemical Investigation* » publié par l'Institution Carnegie de Washington, D. C. N° 125, p. 97; 1910.

Appareil pour éliminer l'eau.

Parmi toutes les possibilités d'erreur, la présence non suspectée de l'eau est peut-être la plus fréquente et la plus insidieuse. Je vous montre ici le schéma d'un appareil destiné à éviter cette importante source d'erreur, appareil qui a joué un grand rôle dans les dernières recherches concernant les poids atomiques, à Harvard, et qui est dans une large mesure responsable de telle valeur donnée comme résultat. L'appareil (1) permet de sécher, d'enfermer, et de peser une substance anhydre d'une façon telle que l'introduction d'une trace d'eau de l'atmosphère soit impossible ; cet appareil peut trouver des applications dans tous les laboratoires d'analyse quantitative. Il se compose d'un tube en quartz destiné à être chauffé, ajusté à un tube en verre fusible qui présente une saillie ou poche sur l'un des côtés. Un flacon à

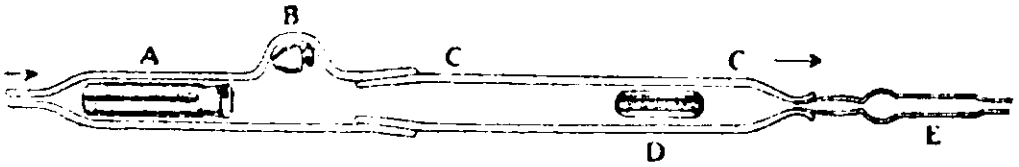


Fig. 1.

pesées est placé à l'une des extrémités de ce dernier tube, et son bouchon est dans la poche. La nacelle contenant la substance à dessécher est chauffée dans le tube en quartz dans une atmosphère consistant en un gaz convenable. Ce gaz est chassé, après un refroidissement partiel, d'abord par de l'azote, et ensuite par de l'air pur, et la nacelle est poussée plus loin que le bouchon dans le flacon à pesées, le bouchon est alors mis sur le flacon, et la substance est ainsi enfermée dans une atmosphère tout à fait sèche. Le flacon à pesées peut maintenant être enlevé, mis dans un dessiccateur ordinaire, et pesé à loisir, par comparaison avec un flacon tare exactement semblable. La substance est réellement sèche, et son poids a une signification définie.

(1) RICHARDS, *Proc. Am. Acad.*, 1894, t. **30**, p. 383 ; RICHARDS et PARKER ; *ibid.*, 1896, t. **32**, p. 59 ; voir aussi RICHARDS, *Journ. Chem. plup.*. 1908, t. **6**, p. 104 ; et *Journ. Chem. Soc.*, 1911, t. **99**, p. 1203. La forme de l'appareil finalement adoptée est légèrement différente de celle de l'original, quoique l'idée directrice soit la même. Un joint plat rodé entre le quartz et le verre facilite la dilatation et permet d'interchanger un tube de quartz avec un autre, dans le cas de bris.

Appareil pour estimer des traces de précipités.

Un autre appareil qui, de même, a beaucoup facilité les récents travaux à Harvard est le « néphélomètre » (1). Avec le néphélomètre, des traces infimes de précipité en suspension peuvent être approximativement déterminées par l'éclat de la lumière qu'elles réfléchissent. La construction en est très simple. Deux tubes témoins, près l'un de l'autre et légèrement inclinés l'un vers l'autre, sont disposés de façon à être partiellement protégés d'une source intense de lumière par des écrans à coulisse. On observe

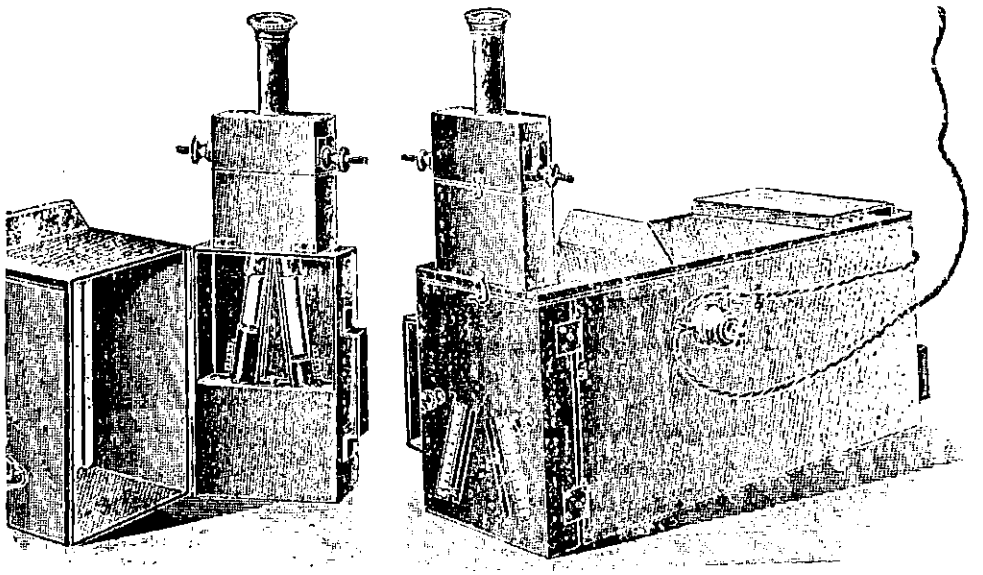


Fig. 2. — Néphélomètre.

les tubes par en haut à travers deux prismes minces, qui dorment leurs images ensemble et produisent un aspect qui ressemble à la demi-ombre bien connue du polarimètre. La quantité inconnue de substance dissoute est précipitée dans un des tubes au moyen des réactifs convenables sous la forme d'une faible opalescence; et une quantité connue de substance, *traitée exactement de la même façon*, est préparée dans l'autre tube. Chaque précipité réfléchit la lumière; les tubes paraissent faiblement lumineux. Si les 2 tubes présentent la même teinte à l'œil quand les écrans sont placés de la même façon, on peut présumer que les précipités sont égaux. Dans le cas où les tubes ne paraissent pas sem-

(1) Richards, *Proc. Am. Acad.*, 1894, t. **30**, p. 385; Richards et Wells, *Amer. Chem. Journ.*, 1904, t. **31**, p. 235; Richards, *Ibid.*, 1906, t. **35**, p. 510.

blables, la quantité dont on est obligé de déplacer les écrans pour obtenir l'égalité de teinte permet d'estimer les quantités relatives de précipité dans les deux tubes. Des traces de substance, qui sont trop faibles pour être recueillies sur un filtre ordinaire, peuvent ainsi être évaluées.

Les deux erreurs, présence d'eau résiduelle et perte de traces de précipité, évitées par ces simples expédients, ont peut-être été, plus que toute autre, la cause de l'inexactitude de recherchés antérieures, à moins que l'inclusion de substances étrangères par les précipités puisse avoir des effets aussi nuisibles. Les découvertes de la chimie physique moderne ont rendu de grands services en permettant de surmonter ces difficultés et d'autres. Les détails sont trop nombreux pour être donnés ici.

Liste des recherches exposées.

Le peu de temps dont je dispose ne me permet pas d'exposer les excellents travaux d'autres chercheurs, comprenant des recherches de grande valeur sur les densités des gaz. Je désire seulement attirer votre attention sur le but et les résultats de mes propres recherches ; non pas dans l'idée de dédaigner les autres, mais plutôt parce que je pense parler d'une façon plus intéressante de choses qui me sont familières. Vous serez heureux de savoir que mon intérêt pour ces questions est un héritage intellectuel direct de J. B. André Dumas, qui a été le maître de mon vieil ami et maître, Josiah Parsons Cooke. Sous l'inspiration et la direction de Cooke, j'ai commencé en 1886 l'étude des poids atomiques (Voir tableau ci-dessous).

Mes propres recherches dans cette direction ont porté sur les éléments suivants : oxygène et hydrogène, cuivre, baryum, strontium, zinc, magnésium, nickel, cobalt, fer, uranium, calcium, caesium, sodium, chlore, potassium, azote, soufre, argent, lithium, plomb radioactif, aluminium, rubidium et gallium. Dans ces recherches, j'ai été secondé par de nombreux jeunes collaborateurs, sans lesquels le travail aurait été très limité en étendue ; je suis heureux de leur exprimer ici mes remerciements cordiaux pour l'aide patiente et intelligente qu'ils m'ont apportée. L'étendue et les méthodes des récents travaux sur cette question, à Harvard, ne peuvent être comprises que par l'étude des mémoires originaux (1).

(1) Beaucoup de recherches semblables ont été faites par G. P. Baxter à Harvard. Une bibliographie complète des premiers travaux est donnée dans la

POIDS ATOMIQUES (Oxygène = 16.000)

Évalués par Théodore W. Richards et ses collaborateurs à l'Université de Harvard, Cambridge, Massachusetts.

Éléments.	Années de publication.	Résultats anciens.	Résultats de Harvard.	Valeurs acceptées aujourd'hui.
Hydrogène	1888	1.002	1.008	1.008
Lithium	1910	7.03	6.94	6.94
Carbone	1915	12.0	12.005	12.005
Azote	1907	11.04	14.008	14.008
Sodium	1905	23.05	22.995	23.00
Magnésium	1896	24.2	24.32	24.32
Aluminum	1921	27.1	26.96	26.96
Soufre	1907	32.06	32.07	32.06
Chlore	1905	35.45	35.458	35.46
Potassium	1907	39.14	39.095	39.10
Calcium	1910	40.00	40.09	40.07
Fer	1900	56.00	55.85	55.84
Nickel	1899	58.5	58.68	58.68
Cobalt	1899	59.1	58.97	58.97
Cuivre	1886-92	63.3	63.57	63.57
Zinc	1895	65.0	65.37	65.37
Gallium	1922	69.9	69.716	
Brome	1907	79.95	79 917	79.92
Rubidium	1903	85.5	85.42	85.45
Strontium	1894	87.5	87.621	87.63
Argent	1910	107.93	107.88	107.88
Cæsium	1903	132.9	132.81	132.81
Baryum	1893	137.0	137.37	137.37
Plomb (isotope)	1915	.....	206.08	206.0
Uranium	1902	240.2	238.4	238.2

Les résultats montrent que, en général, les premiers chiffres étaient presque toujours plus ou moins entachés d'erreur. Les nouvelles valeurs ont été généralement confirmées et elles sont

publication de l'Institution Carnegie de Washington, D. C, n° 125, p. 91; 1910. Cette institution a généreusement subventionné les travaux dans ces dernières années. Les travaux sont résumés jusqu'à 1912 dans une communication dans le *Journal of the American Chemical Society*, vol. 34, p. 959; 1912; toutes mes communications postérieures sur le sujet ont été publiées dans ce périodique et peuvent être facilement trouvées à l'aide de la table des auteurs.

données dans les Tables internationales des poids atomiques.

Je n'ai pas le loisir aujourd'hui de parler de ces différentes recherches, qui comportent beaucoup de problèmes résolus par des méthodes bien diverses, mais j'appellerai votre attention sur quelques-uns des points les plus saillants, surtout parce qu'ils touchent aux questions concernant la signification des poids atomiques.

Poids atomiques de l'oxygène et de l'hydrogène.

La détermination du rapport de l'oxygène à l'hydrogène a été la première étude que j'ai entreprise dans le domaine des poids atomiques. Les recherches de précédents expérimentateurs avaient donné un rapport de 16 à 1, ou peut-être 1,002, mais à la suite de travaux très soignés (au cours desquels de l'hydrogène très pur fut pesé et transformé en eau qui fut aussi pesée), je suis arrivé à prouver que la valeur de l'hydrogène doit être dans le voisinage de 1,008, ce résultat a été confirmé par les recherches ultérieures de Morley et Rayleigh. Cet écart de presque 1 0/0 du rapport simple de nombres entiers a pris une importance considérable dans la théorie atomique.

En effet, si, comme Prout l'avait pensé il y a un siècle et comme beaucoup le croient aujourd'hui, les poids atomiques de tous les éléments sont des multiples simples de celui de l'hydrogène, il semble qu'une partie du poids de l'hydrogène disparaisse dans l'action de la condensation. La vraie unité serait donc, non pas l'atome d'hydrogène, mais plutôt approximativement la seizième partie de l'atome d'oxygène (cette explication a été avancée par W. D. Harkins et F. W. Aston).

Uniformité des éléments sur la terre.

Pendant que les travaux sur l'oxygène progressaient, je commençais une recherche sur le cuivre, car il m'avait semblé dans le cours des études sur l'oxygène que la valeur actuelle du cuivre était trop faible. Dans cette recherche et dans d'autres, je me suis efforcé d'avoir des échantillons de substances élémentaires venant du plus grand nombre possible de points du globe afin de découvrir si oui ou non un élément pouvait avoir différents poids atomiques, comme l'avaient pensé Schützenberger et d'autres. On a trouvé que tous les échantillons de cuivre venant de parties très différentes du globe avaient des poids atomiques identiques

dans la limite des erreurs d'expériences; plus tard, le même fait fut reconnu pour l'argent.

L'identité de tous les spécimens terrestres du plus grand nombre des éléments est une question d'un grand intérêt du point de vue de la découverte récente des isotopes, et suggère, comme je l'ai déjà dit, des conclusions très intéressantes concernant le mécanisme de la genèse des éléments.

Même les éléments trouvés dans les météorites sont semblablement uniformes. Avec l'aide de G. P. Baxter, j'ai déterminé les poids atomiques du fer et du nickel terrestres. Plus tard, Baxter continua les recherches sur le fer et le nickel des météorites, et il trouva qu'ils avaient exactement les mêmes poids atomiques, bien qu'il n'y ait pas de doute que le fer et le nickel soient composés d'isotopes. Ainsi, il est évident que les mélanges d'isotopes dans tout le système solaire doivent être considérés comme possédant une constance extraordinaire de proportions. Cette recherche fut (avec l'aide d'Allerton Cushman) étendue au cobalt, et nous avons pu prouver pour la première fois que le poids atomique du cobalt est plus élevé que celui du nickel, quoique les propriétés du cobalt et du nickel suggèrent le contraire. La situation embarrassante qui se présentait de ce fait fut expliquée seulement récemment par la découverte des isotopes.

Précision de la loi de Faraday.

La loi de l'électrolyse de Faraday est en relation intime avec les poids atomiques, et quoique les recherches de Faraday lui-même, de Lord Rayleigh et d'autres aient montré que cette loi était au moins approximativement exacte, les progrès réalisés depuis les premières recherches dans l'exactitude des déterminations quantitatives a semblé rendre désirable une nouvelle vérification. Avec les connaissances acquises dans la recherche sur les poids atomiques du cuivre, j'ai, en conséquence, entrepris de longues séries d'expériences sur les voltamètres (ou mieux, coulombmètres) à argent et à cuivre, et je suis arrivé à montrer que, non seulement les poids des métaux précipités sont rigoureusement proportionnels aux équivalents chimiques, mais aussi que, très précisément, les mêmes quantités d'argent sont déposées, aussi bien du nitrate fondu à une haute température que d'une solution aqueuse froide, dans les limites d'erreurs d'expériences. Il apparaît, par conséquent, que la loi de Faraday est une des lois les plus exactes de la nature.

Les erreurs dans l'admirable travail de Stas, et les poids atomiques du lithium et de l'argent.

Au début de ce siècle, quelques-unes de nos expériences ont montré que les valeurs classiques de Stas étaient moins exactes qu'on ne l'avait supposé. Ce fut une surprise, car Stas était un expérimentateur habile et soigneux. Au cours de nombreuses années de travail, on s'est peu à peu aperçu que les valeurs de Stas, pour les métaux, étaient toutes un peu trop fortes, et celles pour les halogènes toutes un peu faibles. Ces erreurs proviennent de différentes petites imperfections qui toutes arrivent à tendre dans une même direction. La plus sérieuse de ces erreurs est peut-être due au fait que Stas, employant de grandes quantités de substances, n'arrivait pas à les préparer avec le degré de pureté nécessaire. Comme je l'ai déjà montré dans cette conférence, les erreurs de pesées sont les erreurs les moins sérieuses de l'analyse quantitative. Il est évident qu'il est inutile de peser une substance à un millionième près si elle renferme un dix-millième d'impuretés; la pesée serait 100 fois plus exacte qu'il n'est nécessaire dans ce cas. Le plus grand pourcentage d'erreur de Stas est celui sur le lithium.

Puisque mes recherches sur ce corps (poursuivies avec l'aide de H. H. Willard) sont basées sur une nouvelle méthode, je les exposerai avec quelques détails. Le lithium et l'argent furent comparés directement avec l'oxygène au moyen de l'analyse du perchlorate de lithium et de la précipitation du chlore, dans le chlorure de lithium, par l'argent. Ces deux opérations réunies donnent un nouveau moyen de comparer l'oxygène avec l'argent, résultat très désirable car beaucoup de poids atomiques sont déterminés par rapport à l'argent, et d'autres sont établis par rapport à l'oxygène. Le rapport de l'argent à l'oxygène était obtenu directement suivant l'équation :

$$\frac{\text{poids d'Ag}}{\text{poids de LiCl}} \times \frac{\text{poids de LiCl}}{\text{poids de LiClO}^4 - \text{poids de LiCl}} = \frac{\text{Ag}}{\text{O}^4}$$

Ici encore les méthodes suivies pour préparer du perchlorate de lithium pur, pour le débarrasser de toute trace d'eau, pour ne pas le décomposer pendant le séchage, et l'analyser sans pertes, sont toutes trop complexes pour que j'en donne les détails. La comparaison du chlorure de lithium avec l'argent était assez simple, car elle ressemblait à beaucoup de cas précédents. On a trouvé pour l'argent un poids atomique au moins aussi faible que

celui trouvé par Stas, ainsi que des estimations antérieures des impuretés de l'argent de Stas l'avaient indiqué. D'un autre côté, comme Stas avait accumulé toutes les erreurs sur le plus léger de tous les métaux, le lithium, ces erreurs ont donné un résultat de 1 0/0 trop fort pour le poids atomique; c'est apparemment la plus grande erreur de Stas. Stas a trouvé 7,02 pour le lithium, tandis que nous trouvâmes 6,94. Que le poids atomique du lithium soit réellement inférieur à 7, cela est prouvé par la spectrographie aux rayons positifs, qui montre clairement la présence d'une petite quantité de l'isotope de poids atomique 6 en présence d'une grande quantité de l'isotope de poids atomique 7. Dans ce cas (comme dans tous les autres étudiés plus tard), la spectrographie aux rayons positifs a ainsi vérifiée qualitativement les résultats quantitatifs obtenus à Harvard.

Le poids atomique du gallium.

Le métal gallium, d'un intérêt tout particulier en France, a formé le sujet des plus récents de nos travaux. Dans cette

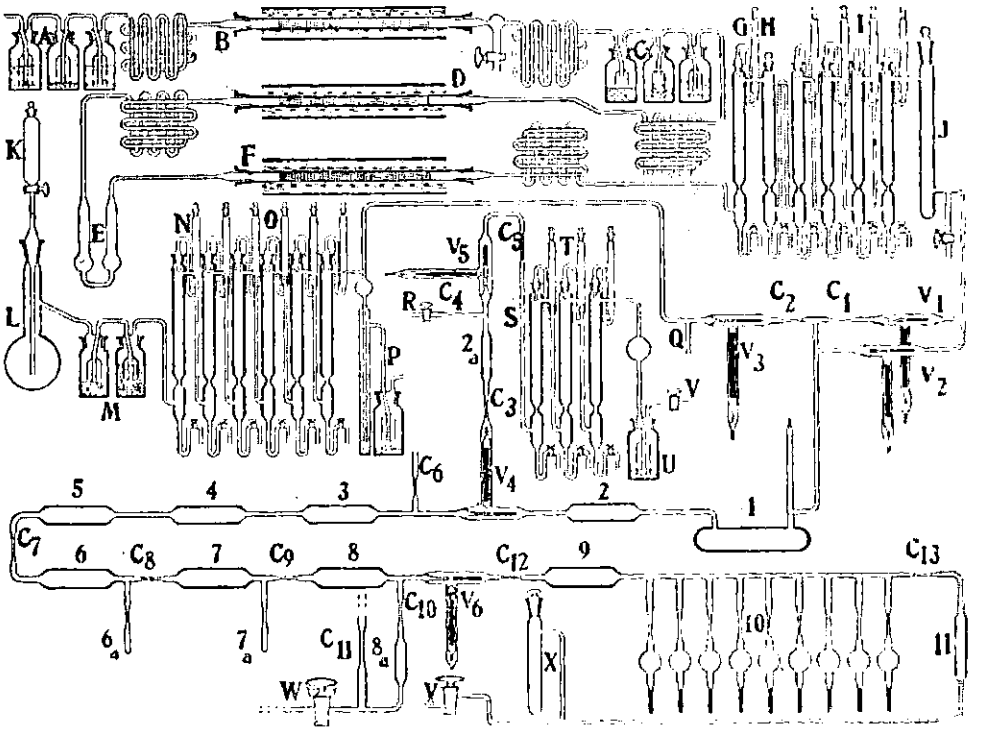


Fig. 3. — Appareil pour la préparation de $GaCl^3$.

recherche, qui vient seulement d'être terminée, j'ai trouvé, avec W. M. Craig, par l'analyse d'un chlorure de gallium très soigneu-

sement préparé et fractionné par sublimation, que le gallium a un poids atomique de 69,72, valeur rapprochée de celle trouvée il y a longtemps par Lecoq de Boisbaudran.

Voilà les 4 analyses finales non encore publiées, de différentes fractions qui montrent sans aucun doute que ce chiffre ne peut pas être loin de la vraie valeur :

Poids atomique du Gallium.

Fraction.	$GaCl^3$ (grammes).	Ag (grammes).	Poids atomique du gallium.
1.....	3,40649	6,26079	69,718
2.....	4,56208	8,38446	69,722
3.....	2,55769	4,70108	69,707
4.....	3,27922	6,02688	69,718
			69,716

Evidemment, puisque le nombre 69,716 est très loin d'un nombre entier, le gallium est formé probablement de deux ou plusieurs isotopes, si la règle du nombre entier d'Aston est générale.

Le poids atomique de l'uranium.

Avant même que Becquerel, Mme et M. Curie aient commencé les brillantes expériences qui, plus tard, les conduisirent à la découverte du radium et à la démonstration de la désintégration de l'uranium, j'avais commencé (avec B. S. Mérigold) l'étude du poids atomique de cette dernière substance, parce que l'atome de ce corps est le plus lourd de ceux de tous les éléments. Le problème est difficile, mais après 4 années d'études, il fut démontré que la valeur acceptée pour l'uranium était beaucoup trop élevée (1). La valeur exacte a un intérêt particulier, à cause de sa relation avec les poids atomiques de l'hélium et du radium, et de son influence sur tout le problème de la structure et de la

(1) Hönigschmid, travaillant avec un appareil en quartz perfectionné, trouva même une valeur un peu plus faible que la mienne par la même méthode.

désintégration des substances élémentaires. Par là, cette recherche s'est montrée d'une plus grande importance qu'on n'aurait pu le prédire alors.

Le poids atomique du plomb radioactif.

A cet égard, une des plus intéressantes de toutes ces recherches, est celle qui porta sur le poids atomique du plomb préparé à partir des minéraux radioactifs. Grâce à l'amabilité de plusieurs spécialistes de la radioactivité, j'ai eu le privilège d'être en 1913 un des premiers à étudier ce problème, et peut-être le premier de tous à démontrer, sans aucun doute, que le plomb radioactif a réellement un poids atomique plus faible que le plomb ordinaire.

Le Dr Fajans, Sir William Ramsay, les professeurs Boltwood et Ellen Gleditsch, M. Miner et d'autres furent assez aimables pour envoyer à Harvard, à peu près à la même époque, des échantillons de plomb radioactif. Avec l'aide de plusieurs assistants (spécialement M. Lembert, C. Wadsworth et N. F. Hall), je suis arrivé à montrer que le plomb pur, obtenu à partir des minéraux cristallisés radioactifs, a un poids atomique de 206,08, au lieu de 207,2 pour le plomb ordinaire. Ce résultat a été confirmé par les recherches plus ou moins simultanées de Maurice Curie et de Otto Hönigschmid. Ce dernier avait, auparavant, étudié les méthodes nécessaires à l'université d'Harvard. L'étude des autres propriétés du métal et de ses sels montre que cette différence de poids est la seule importante entre les deux espèces de plomb. Leur volume atomique, leurs propriétés électriques, etc., sont identiques, et leurs spectres sont très rapprochés, s'ils ne sont pas exactement identiques.

Baxter a montré que le plomb ordinaire possède un poids atomique constant, quelle que soit sa provenance, pourvu que des minerais d'uranium ne soient pas présents.

L'existence indubitable de deux espèces de plomb établit sur une base solide toute la théorie des isotopes. Il découle de cette découverte que d'autres éléments doivent exister aussi sous plus d'une variété.

La balance et le radiospectrographe permettent de mettre en évidence le fait que les poids de tous les atomes sont extrêmement voisins de multiples de la seizième partie de l'atome d'oxygène. Cette conclusion ouvre un nouvel horizon sur la structure des éléments.

Conclusions.

Mesdames, Messieurs,

Dans cette courte Conférence, j'ai essayé d'exposer les relations entre quelques-unes de mes recherches et les considérations générales relatives à la signification des poids atomiques.

L'avenir seul peut montrer quelle est la valeur de ces considérations générales. Une chose, toutefois, est sûre : lorque tous les problèmes qui s'y rattachent auront été résolus, notre connaissance du mécanisme de l'Univers et notre puissance d'user des force de la nature seront considérablement accrus.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

LA TROISIÈME CONFÉRENCE DE L'UNION INTERNATIONALE DE LA CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

Par M. Charles MOUREU

L'*Union internationale de la Chimie pure et appliquée* a tenu sa troisième Conférence, à Lyon, du 27 juin au 1er juillet; 24 nations y ont participé. Sur les 99 délégués qu'elles avaient mandatés, 89 étaient effectivements présents à la réunion. Voici quelle était la composition des délégations :

ARGENTINE :

Dr Alberto SAUBIDET.

AUSTRALIE :

Sir WILLIAM POPE, de la Société Royale de Londres, professeur à l'Université de Cambridge, président du *British Federal Council for pure and applied Chemistry*, ancien président de la Society of chemical Industry, vice-président de l'*Union Internationale de la Chimie pure et appliquée*.

BELGIQUE :

MM. E. BOURGEOIS, professeur à l'Université de Liége; HUYBRECHTS, professeur à l'Université de Liége; F. SWARTS, membre de l'Académie Royale de Belgique, professeur à l'Université de Gand, vice-président de l'*Union*; TIMMERMANS, chargé de cours à l'Université de Bruxelles.

CANADA :

Dr CHARRON, directeur du Laboratoire de Chimie de l'École de Laiterie du Gouvernement de Québec, membre de l'Institut Canadien de Chimie.

DANEMARK :

MM. Einar BIILMANN, professeur à l'Université de Copenhague, recteur de l'Université, président du *Danske Kemiske Foreningers Faellesraad for Internationalt Samarbejde*; Niels BJERRUM, professeur de Chimie à Copenhague; KAI-WAHMING, ingénieur en chef de A/S Bansk-Svovlsyre og superfohostfabrik.

ESPAGNE :

M. José RODRIGUEZ MOURELO, membre de l'Académie Royale des Sciences, professeur de Chimie à l'École industrielle de Madrid, secrétaire général de la *Sociedad española de Fisica y Quimica*.

ÉTATS-UNIS :

MM. Edward BARTOW, professeur de Chimie à l'Université de l'État de Iowa; JOHN FRAZER, professeur de Chimie et doyen du *Towne Scientific School* de l'Université de Pensylvanie, à Philadelphie; A. C. LANGMUIR, chimiste-conseil, à New-York; A. S. MATTHEWS, Cincinnati; MILLIKAN, secrétaire étranger de l'Académie nationale des Sciences des États-Unis, directeur du laboratoire de Physique *Norman Bridge*, Pasadena; R.-B. MOORE, chimiste principal du Bureau des Mines, à Washington; W. A. NOYES, directeur du laboratoire de Chimie, Université de l'Illinois, Urbana; Charles L. PARSONS, secrétaire général de l'*American Chemical Society*, Washington, vice-président de l'*Union internationale de la Chimie pure et appliquée*; SEIDELL, chimiste au laboratoire d'Hygiène, service de la santé publique, Washington; E.-W. WASHBURN, président de la *Division of Chemistry and Chemical Technology of the National Research Council*, Washington.

FRANCE :

MM. BÉHAL, président de l'Académie de Médecine, membre de l'Institut, professeur à la Faculté de Pharmacie; BERTRAND, professeur à la Sorbonne et à l'Institut Pasteur de Paris; BORDAS, directeur des services scientifiques du Ministère des Finances; BRIDEL, secrétaire de la général *Société de Chimie biologique*; CAZENEUNE, membre associé de l'Académie de Médecine, président de la *Société des Experts-Chimistes*; COIGNET, industriel, sénateur du Rhône; DELÉPINE, professeur à la Faculté de Pharmacie de Paris; ÉTIENNE, professeur à l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris, directeur délégué de la Gérance de la *Société Solvay et C°*; J. GÉRARD, secrétaire général de la *Fédération*

Nationale des Associations de Chimie; GRIGNARD, correspondant de l'Institut, professeur à la Faculté des Sciences et directeur de l'École de Chimie industrielle de Lyon; HUGOUNENQ, doyen honoraire de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Lyon; KESTNER, président de la *Société de Chimie Industrielle de France*; KLING, directeur du Laboratoire Municipal de la Ville de Paris; LINDET, membre de l'Institut, professeur à l'Institut Agronomique, ancien président de l'*Association des Chimistes de Sucrerie et de Distillerie*; A. LUMIÈRE, industriel, à Lyon; MARIE, secrétaire général de la *Société de Chimie Physique*, chef de travaux à l'*Institut de Chimie appliquée de Paris*; MARQUIS, rédacteur en chef du *Bulletin de la Société chimique de France*, chef des travaux à l'*Institut de Chimie appliquée*; MATIGNON, professeur au Collège de France, rédacteur en chef de *Chimie et Industrie*; MEUNIER, professeur à la Faculté des Sciences, directeur-adjoint de l'École de Chimie industrielle de Lyon; Charles MOUREU, membre de l'Institut et de l'Académie de Médecine, professeur au Collège de France, président de la *Fédération Nationale des Associations de Chimie*, président de l'*Union Internationale de la Chimie pure et appliquée*; MOREL, professeur à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Lyon; NICOLARDOT, répétiteur à l'École Polytechnique; SEYEWETZ, sous-directeur de l'École de Chimie Industrielle de Lyon; SISLEY, industriel à Lyon; Léo VIGNON, professeur honoraire à la Faculté des Sciences, directeur honoraire de l'École de Chimie Industrielle de Lyon; Jean VOISIN, chimiste industriel, adjoint au secrétaire de l'*Union Internationale de la Chimie*.

GRANDE-BRETAGNE :

J. T. HEWITT, de la Société Royale de Londres; T. M. LOWRY, de la Société Royale de Londres, professeur à l'Université de Cambridge; S. MIALL, secrétaire général du *British Federal Council for pure and applied Chemistry*; Émile MOND, industriel à Londres; Sir William POPE, de la Société Royale de Londres, professeur à l'Université de Cambridge, président du *British Federal Council for pure and applied Chemistry*, ancien président de la *Society of Chemical Industry*, vice-président de l'*Union*.

GRÈCE :

M. YEMENIZ, consul de Grèce, à Lyon ;

ITALIE :

MM. Emilio CRESPI, docteur ès sciences, de Crespi Sull'Adda

(Bergamo); Felice GARELLI, professeur à l'École Polytechnique de Turin; Francesco GIORDANI, professeur à l'École Supérieure Polytechnique de Naples; Domenico MAROTTA, Privat Docent de l'Université de Rome, sècrétaire général de l'*Associazione Italiana di Chimica Generale ed Applicata* et du *Consiglio Nazionale di Chimica*; GIUSEPPE MESSADROLI, à Bologne; Raffaello NASINI, membre de l'*Accademia Nazionale dei Lincei* et du Conseil supérieur de l'Instruction publique, professeur à l'Université de Pise; Antonio NASINI, professeur à l'École d'Application d'Ingénieurs de Bologne; Nicola PARRAVANG, professeur à l'Université de Rome; Léopold PARODI-DELFINO, industriel, vice-président de l'*Associazione Italiana di Chimica Generale ed Applicata*, vice-président de l'*Union Internationale de la Chimie pure et appliquée*; marquis Emanuele PATERNO DI SESSA, sénateur du Royaume, membre de l'*Accademia Nazionale dei Lincei*, professeur à l'Université de Rome, président du *Consiglio Nazionale di Chimica*; Giuseppe PATERNO, ingénieur-chimiste à Rome; Leone PIETRO, docteur ès sciences, Rome; Umberto POMILIO, directeur général technique de la *S. A. Elettro-chimica Pomilio*, Naples; Oscar SCARPA, professeur à l'École Polytechnique de Turin.

JAPON :

MM. MASUMI CHIKASHIGE, professeur de Chimie inorganique à l'Université Impériale de Tokio; J. INOUYE, professeur de Chimie appliquée à l'Université Impériale de Tohoku; SUZUKICHIRO KURACHI, ingénieur chimiste à la mine de Kamaishi, membre de la *Société Japonaise de Chimie*.

LUXEMBOURG : N.

MONACO :

MM. BERTRAND, professeur à la Sorbonne et à l'Institut Pasteur; LORMANE, ancien secrétaire de l'Exposition d'Hygiène de Monaco.

NORVÈGE :

M. Eyvind BÖDTKER, professeur à la Faculté des Sciences de Christiania.

PAYS-BAS :

MM. ALINGH-PRINS, membre du Octrooiraad, à la Haye; Ernest COHEN, professeur à l'Université d'Utrecht; Ir. F. DONKER-DUYVIS, ingénieur-chimiste, à Deventer; W. P. JORISSEN, rédacteur du *Chemisch Weekblad* et du *Recueil des Travaux Chimiques*

des Pays-Bas, Leiden; H. R. KRUYT, professeur à l'Université d'Utrecht, président du *Chemische Raad Van Nederland*; J. P. TREUB, directeur des Usines de chandelles, Gouda; P. E. VERKADE, professeur à la Haute-École de Commerce de Rotterdam; G. VOERMAN, président de la *Société Chimique Néerlandaise*.

PÉROU :

Dr JAWORSKI.

POLOGNE :

MM. Arthur SZEUNERT, directeur en chef de la *Société Przemysl Chemicsny*, Zgierzu; W. SWIETOSLAWSKI, professeur à l'École Polytechnique de Varsovie.

PORTUGAL :

Professeur MOURELO.

ROUMANIE :

M. Stephan MINOVICI, directeur du Laboratoire de Chimie analytique de l'Université de Bucarest, secrétaire général de la *Societatea de Chimie din Romania*.

SUISSE :

MM. P. DUTOIT, professeur à l'Université de Lausanne, président du *Conseil de la Chimie Suisse*; A. PICTET, correspondant de l'Institut de France, professeur à l'Université de Genève; SCHLAPFER, directeur du Laboratoire de contrôle des Combustibles, École Polytechnique, Zurich.

TCHÉCOSLOVAQUIE :

MM. B. SETLIK, directeur du Musée Technologique de Prague; E. VOTOCEK, professeur à l'École Polytechnique Tchèque de Prague, président de la *Société Chimique de Tchécoslovaquie*.

URUGUAY : N.

YOUGOSLAVIE :

M. BARATIN, Consul du Royaume des Serbes, Croates et Slovènes, à Lyon.

* * *

Les questions à l'ordre du jour ont été examinées par autant de Commissions spéciales.

Voici un résumé des travaux de la Conférence.

I. — Nomenclature de chimie minérale.

1° La Commission pense que le *Formula Index* utilisé dans les Tables du *Chemical Abstracts* donne toute satisfaction pour le classement des combinaisons minérales, et elle souhaite que l'emploi en soit généralisé.

Pour les noms des substances énoncés dans le langage ordinaire, elle estime qu'il y aurait lieu de les classer dans les Tables en mettant en première place le nom du métal ou du groupement positif, les parties négatives servant au classement secondaire;

2° En ce qui concerne l'écriture des formules des combinaisons salines, la Commission appelle l'attention des Comités nationaux sur le rapport de la Commission française. Il s'agit, pour l'enseignement de la chimie, d'adapter l'écriture des formules avec l'énonciation en langage ordinaire dans chaque pays;

3° La Commission émet le vœu que les noms des acides oxygénés soient fixés, dans les diverses langues, pour l'année prochaine. Conformément aux propositions de la Commission française, elle est d'avis : *a*) qu'il n'y a pas lieu de changer l'usage de terminer en *ate* les noms des sels dont l'acide a la désidence *ique* et en *ite* ceux dont l'acide possède la désinence *eux*; les différentes nations régulariseront de même les désignations correspondantes; *b*) qu'il y a lieu de remplacer les expressions d'acides mono-, bi-, tri-, tétra... basiques par celles de monoacides, diacides, triacides, etc., employées soient comme substantifs, soit comme adjectifs; on dira, par exemple, que l'acide sulfurique est un diacide, que l'acide phosphorique est un triacide, etc.; par voie de conséquence, les oxydes basiques seraient de même classés en oxyde monobasiques, oxydes bibasiques, etc.

4° Enfin, elle émèt le vœu que les différents membres des Comités nationaux reçoivent avant le 1er novembre 1922 les résultats des travaux accomplis depuis l'origine des discussions de la Nomenclature de Chimie minérale. A leur tour, les Comités nationaux transmettront au Bureau central de l'*Union*, avant le 1er janvier 1923, les résultats de leurs discussions et leurs différentes propositions. Le Bureau central les enverra aussitôt à chacun des Comités nationaux. Dans ces conditions seulement, les discussions pourront avoir un résultat utile.

II. — Nomenclature de chimie organique.

Se rangeant à l'avis de Sir William Pope, la Commission estime qu'il est désirable :

1° Que toutes les questions concernant la Nomenclature soient

envoyées pour examen et rapport aux rédacteurs des plus importants journaux chimiques;

2° Que les fonctions de la Commission soient limitées à l'examen et à la critique des rapports de ces experts, les rédacteurs;

3° Que la Commission établisse un rapport en 1923, en vue de formuler un système complet de Nomenclature qui puisse être adopté par tous les grands journaux scientifiques et techniques de chimie et par les auteurs de Traités et Dictionnaires et d'Ouvrages didactiques.

En vue de la préparation de ce rapport, un Comité restreint, composé de trois rédacteurs des plus importants journaux de Chimie organique, MM. Greenway, Marquis et Patterson, sera chargé de présenter un projet, qui devra être communiqué aux six présidents des Comités nationaux élus en 1921, MM. Angeli, Bilmann, Blaise, Norris, Smith et Votocek. Ceux-ci devront l'examiner dans un délai de deux mois et le renvoyer, avec leurs observations et leurs modifications, au Secrétaire général de l'*Union*, qui se chargera de transmettre le tout aux trois membres du Comité restreint. Ces trois membres présenteront à la prochaine Conférence un rapport d'ensemble sur la question, en tenant compte, s'il y a lieu, des observations et propositions de modifications formulées par les six présidents des Comités nationaux.

III. — Nomenclature de chimie biologique.

Après avoir longuement examiné le rapport préliminaire de M. Gabriel Bertrand, la Commission en demande l'impression et l'envoi prochain à chacun de ses membres.

Les propositions, de caractère purement indicatif, contenues dans le rapport, pourront alors être ainsi étudiées en détail dans chaque pays, et les membres de la Commission se trouveront autorisés à les rendre définitives, s'il y a lieu, lors de la prochaine Conférence.

IV. — Signes des potentiels des électrodes.

Les décisions suivantes sont prises :

1° Lorsqu'il est fait mention du potentiel d'un métal, dans une solution, on doit employer le signe du potentiel du métal;

2° Quand une valeur numérique d'un potentiel est donnée, la base de référence doit être indiquée avec tous les détails nécessaires pour la reproduction.

V. — Réunion des périodiques chimiques.

Une Commission, composée des représentants des périodiques chimiques, demande que, pour les abréviations concernant les titres des périodiques, on adopte celles qui sont utilisées par les *Chemical Abstracts*.

Si les titres des revues ne sont pas en caractères romains, on adoptera une transcription (et non pas une traduction) en ces caractères.

L'abréviation pour le mot « Japanese », conformément au désir du *National Research Council* du Japon, sera « Jp » et non « Jap. »

La Commission exprime en outre les vœux suivants :

1° Que des bureaux centraux de documentation bibliographique recueillant dans un sens très large les articles, brevets, catalogues, etc., analogues à ceux déjà existants, soient créés dans différents pays, et qu'en vue de la simplification de leurs travaux une entente soit établie entre ces différents bureaux pour la coordination de leur action, l'échange des documents, etc... ;

2° Qu'une liste des Offices de documentation fonctionnant actuellement soit publiée par l'*Union* ;

3° Que le système décimal de l'Institut International de Bibliographie soit utilisé pour le classement des documents de Chimie pure et appliquée, et que les revues donnent l'indice décimal en tête de chaque article ;

4° Qu'il soit dressé un registre central des publications chimiques et des brevets, classés par noms d'auteurs, éventuellement après entente avec le Comité de rédaction de l'*International Catalog of scientific littérature;*

5° Que toutes les publications de Chimie portent l'adresse de l'auteur ou celle du Laboratoire dans lequel le travail a été exécuté ;

6° Que les journaux périodiques donnent des résumés de leurs articles, et sous une forme telle qu'ils puissent être publiés dans un journal d'extraits, dans une des langues admises pour la rédaction des Tables annuelles de constantes.

Une Commission provisoire est constituée en vue de continuer l'étude de tous les problèmes concernant la documentation, et en particulier en vue de reviser les Tables de classification décimale pour la Chimie pure et appliquée en accord avec l'Institut International de Bibliographie.

VI. — Institut international d'étalons chimiques.

A. — *La Commission chargée de l'examen du rapport présenté par le Bureau des étalons physico-chimiques* demande :

Étant donnée l'importance du rôle de documentation assigné aux correspondants nationaux du Bureau, que les pays qui n'ont pas encore fait connaître le nom du correspondant de leur choix soient invités à le communiquer au plus tôt au Secrétariat;

Considérant que, après avoir couvert toutes les autres dépenses du Bureau, grâce à des subsides versés par la Belgique seule, il ne reste plus à celui-ci les ressources nécessaires pour s'attacher le service d'un collaborateur scientifique permanent indispensable;

Que le subside annuel renouvelable de 10.000 francs, dont le principe a été voté à la Conférence de Bruxelles et qui constitue un minimum irréductible, soit porté intégralement au budget de l'Union Internationale, et que, par l'intermédiaire de représentants officiellement délégués dans ce but, l'Union recherche auprès des représentants de l'industrie belge un concours financier annuel d'égale importance.

B. — *La Commission des produits purs pour recherches* décide que, dans le but d'aboutir à des résultats pratiques immédiats, elle doit se borner actuellement à limiter sa tâche à la définition précise des conditions que devront présenter les réactifs analytiques les plus courants, conditions qui devront figurer dans un Codex international spécifiant la nature des impuretés dont ces réactifs devront être exempts, ou tout au moins l'ordre de grandeur maximum auquel chacune de ces impuretés pourra être tolérée, ainsi que la description de la méthode précise à utiliser pour en effectuer le dosage.

Ce n'est que lorsque ce résultat aura été obtenu que la Commission pourra étendre ses études aux produits utilisés dans les Laboratoires scientifiques pour d'autres usages que ceux de l'analyse.

Elle demande :

1° Que le délégué de chaque pays à la Commission des produits purs pour recherches soit, dans toute la limite du possible, maintenu en permanence pendant un minimum de trois années;

2° Que chaque délégué dans le pays qu'il représente rassemble tous les documents intéressant la question que la Commission étudie, demande l'avis des compétences de son pays, dans lequel

il constituera le centre de documentation à la fois intérieur et extérieur;

3° Que chaque délégué reçoive du Secrétariat général de l'*Union Internationale de la Chimie* la totalité des Codex pour réactifs d'analyse ou documents analogues qui ont paru ou qui paraîtront, même à l'état de projet, dans les divers pays;

4° En vue du dosage volumétrique comparatif des halogènes contenues dans l'eau de mer, qu'on étudie l'emploi du chlorure de sodium pur comme étalon, de préférence à l'eau de mer type, dont il est impossible de contrôler ici même l'exactitude du titre.

C. — *La Commission des produits technologiques et industriels* estime qu'il y aurait grand intérêt à faire établir, dans chaque État adhérent à l'*Union*, une liste des divers fabricants de produits chimiques, avec l'indication exacte des produits réellement fabriqués par eux, ainsi que cela a été fait déjà en Grande-Bretagne et est en voie d'exécution en France sur l'initiative des industriels, ou en Italie par l'État. Ces listes pourraient être également établies par l'action combinée de l'Etat, des Associations de Chimistes et des Industriels.

Ces divers catalogues seraient groupés au Bureau central de Paris, ainsi que tous les renseignements recueillis sur les mêmes sujets par les diverses Sociétés des États-Unis.

Pour permettre aux chimistes de recevoir rapidement les renseignements qui leur sont utiles, en évitant les inconvénients d'une centralisation à outrance et en diminuant les efforts à fournir par le Service central, il conviendrait de désigner dans chaque État un délégué qui serait en relations avec le Service central de Paris. A ce chimiste serait remis un exemplaire de tous les catalogues et documents parus. C'est à leur délégué que s'adresseraient les chimistes de chaque pays. Celui-ci leur fournirait immédiatement les renseignements qu'il possède, et, pour ceux qu'il ne possèderait pas, les adresseraient au Bureau central de Paris, dont les réponses seront faites en français et résumées dans la langue du chimiste qui les aura formulées.

VII. — Établissement d'un étalon thermochimique.

La Commission propose les décisions suivantes :

1° L'acide benzoïque est adopté comme étalon thermique pour déterminer la capacité thermique des appareils calorimétriques utilisés pour mesurer la chaleur des combustions des corps organiques et des combustibles;

2° L'acide benzoïque servant à l'étalonnage sera fourni par le Bureau de l'Institut International d'Étalons Physico-Chimiques (Bruxelles, Université, rue des Sols); il est préparé actuellement par le Bureau of Standards de Washington;

3° On adoptera provisoirement, pour la chaleur de combustion d'un gramme d'acide benzoïque (pesé dans l'air), la valeur de 6.324 cal. 15°, c'est-à-dire 6.319 cal. 15° (vide);

4° Il est recommandé aux auteurs qui publient des données concernant la chaleur de combustion de substances organiques ou de combustibles d'indiquer toujours la valeur adoptée par eux pour la chaleur de combustion de l'acide benzoïque ayant servi à l'étalonnage de l'appareil calorimétrique.

La Commission émet, en outre, le vœu que la valeur de l'équivalent mécanique de la chaleur soit déterminé avec une précision telle que les chaleurs de combustion de substances organiques ou de combustibles puissent être exprimées en unités absolues.

VIII. — Tables annuelles internationales de constantes et données numériques de chimie, de physique et de technologie.

La Commission propose les résolutions suivantes :

1° L'*Union* approuve les comptes présentés par le Comité des Tables annuelles internationales de chimie, de physique et de technologie pour l'exercice 1921, et décide que le rapport qui les contient sera transmis au *Conseil International de Recherches*;

2° Elle constate à nouveau la haute valeur de cette publication, devenue indispensable, félicite le Comité des progrès accomplis et approuve le programme de travail établi pour les années 1923 à 1925.

3° Elle considère comme une nécessité de donner dans le plus bref délai, au Comité des Tables annuelles de constantes, les moyens matériels de poursuivre son œuvre, et approuve, en conséquence, le projet d'un fonds international préparé par le Comité et dont le texte est annexé à ces résolutions.

L'*Union* estime également qu'il est de la plus haute importance que les ententes nécessaires prévues dans le projet de fonds international soient réalisées avant la fin de 1922.

4° L'*Union* décide que ces résolutions seront transmises au *Conseil International de Recherches* et demande au Gouvernement français de les faire parvenir par voie diplomatique aux Gouvernements des pays adhérents à l'*Union* ou représentés dans le Comité international des Tables annuelles de constantes et données

numériques de chimie, de physique et de technologie, en exprimant le vœu que les Gouvernements les communiquent aux Académies des sciences de chaque pays et aux Conseils nationaux des recherches.

5° L'*Union* constate que, pour l'organisation d'un fonds international donnant toute garantie pour l'avenir, il importe que le Comité des Tables annuelles puisse trouver dans les divers pays les sommes qui lui sont dès maintenant indispensables pour liquider le passé.

L'*Union* émet, en conséquence, le vœu que dans les divers pays les corps savants, les groupements techniques et les milieux industriels accueillent favorablement les demandes qui leur seront présentées par les membres du Comité des Tables annuelles.

6° L'*Union* prend acte de l'entente réalisée entre le Comité des Tables critiques américaines et le Comité international des Tables annuelles. Elle félicite les deux Comités d'avoir ainsi assuré l'avenir d'une documentation dont la nécessité s'impose dans l'intérêt du progrès scientifique et technique.

L'*Union* renouvelle à M. Charles Marie ses remerciements pour l'inlassable et féconde activité dont il a fait preuve dans la conduite des affaires du Comité.

IX. — Conservation des matières alimentaires par des substances chimiques.

La Commission décide, avant toute discussion approfondie sur cette question si importante, de demander à la délégation de chacun des États représentés à la Conférence de vouloir bien établir, pour la prochaine Conférence, un résumé des travaux exécutés dans son pays concernant l'emploi de tous les procédés de conservation des aliments solides ou liquides.

Ces rapports devront, en outre, faire connaître la législation actuelle (importation et exportation) régissant l'emploi des procédés de conservation des matières alimentaires.

X. — Laboratoires nationaux et internationaux des combustibles solides, liquides, gazeux et des produits céramiques.

A. — *Les sous-commissions de combustibles solides, liquides et gazeux réunies* proposent tout d'abord à l'*Union* d'inviter chaque État adhérent à établir dans son pays, par les soins d'un délégué ou d'une commission : 1° La nomenclature des divers

combustibles, les définitions légales et industrielles sous lesquelles ils sont désignés, avec l'indication précise de leurs propriétés physiques, chimiques, physico-chimiques, organoleptiques. 2° Les méthodes et appareils de recherches, d'analyse, de vérification, de prévision, officielles ou d'un emploi très général, pour permettre aux chimistes, aux ingénieurs et aux industriels de s'entendre, soit en vue d'une unification éventuelle, soit pour atteindre un but plus immédiat : savoir exactement quels sont les écarts ou les différences entre ces méthodes, afin d'éviter toute discussion inutile.

Elles émettent le vœu que les Laboratoires nationaux déjà existants ou à créer dans chaque État adhérent, en dehors des recherches spéciales ou des vérifications pour lesquelles ils ont été créés ou seront créés, puissent tenir le plus grand compte, avec l'appui des Gouvernements, des directives de la Commission internationale des combustibles.

B. — La sous-commission des *produits céramiques* est d'avis d'élargir la définition du mot « céramique », et elle propose que le travail qui a été fait sur ce sujet par les délégués américains serve de base aux études qui seront présentées à la prochaine Conférence.

XI. — Propriété scientifique et industrielle

La Commission, après avoir examiné le rapport de M. Paul Kestner, duquel il ressort que l'institution d'un brevet international unique pour tous les pays, quoique réalisable, présente actuellement de sérieuses difficultés, mais qu'en classant les nations en deux ou trois groupes d'après les analogies des législations il serait possible de créer un bureau unique pour chacun de ces groupes, et d'économiser ainsi une grande partie du temps et de l'argent qui sont maintenant gaspillés inutilement par les nombreux dépôts et les nombreux examens faits dans les différents pays ;

Considère que les propositions faites dans cet exposé méritent une très sérieuse considération. Elle décide qu'elle continuera ses travaux et ses efforts pour aboutir à une solution acceptable par les Gouvernements, les inventeurs et les savants de toutes les nations intéressées.

La Commission charge un Comité exécutif de faire des enquêtes dans les différents pays, de stimuler l'intérêt des inventeurs et de préparer les éléments d'une discussion pour que, l'année pro-

chaine, un débat complet puisse avoir lieu sur cette importante question.

XII. — Hygiène industrielle

La Commission est unanime à déclarer que l'Hygiène industrielle ne peut réaliser des progrès, et aussi bien des applications opportunes dans les usines, qu'avec le concours simultané du médecin, du chimiste et de l'ingénieur, chacun de ces spécialistes ayant ses attributions propres.

Les industriels, d'autre part, doivent se persuader qu'en dehors des lois et règlements déjà existants à respecter, ils ont intérêt à prendre eux-mêmes toutes les initiatives propres à améliorer l'hygiène de leurs usines.

Les ouvriers enfin, ignorant souvent le danger des manifestations, jaloux de leur liberté et de leur aisance dans le travail, ne tiennent pas compte des règlements et des conseils qui leur sont donnés. Il y a lieu de les instruire par une propagande incessante pour les convaincre et les discipliner.

Dans le but de faire connaître les méthodes, systèmes et appareils qui peuvent être découverts pour améliorer l'hygiène industrielle, la Commission suggère que toutes les nations adhérentes adoptent l'organe le mieux approprié au but poursuivi. Elle décide, en vue de réaliser plus intimement encore sa mission de propagande et de vulgarisation, que, chaque année, certaines questions seront plus spécialement étudiées au cours de la Conférence.

C'est ainsi qu'elle propose d'étudier, à sa prochaine session, le problème si important des fumées industrielles et celui de l'absorption et de la récupération des gaz et des vapeurs toxiques.

XIII. — Les finances de l'union.

La Commission des finances a posé les principes suivants :

Le travail de l'*Union* doit se baser sur une centralisation administrative et financière. Elle entend par là que les Commissions qui, entre deux Conférences, continuent leurs travaux, doivent utiliser dans la plus large mesure les services du secrétariat de l'*Union*, où doivent se trouver centralisés toutes les communications et tous les rapports.

Elle estime que le projet de budget de l'*Union* ne saurait être basé que sur les rentrées normales. Il ne doit pas faire état des sommes représentant des arriérés de cotisations.

Il lui apparaît que les dépenses du budget pourraient se répartir comme il suit :

Frais fixes : frais spéciaux à la Conférence, secrétariat, publications : 50 0/0;

Subventions aux différentes commissions : 40 0/0;

Réserve : 10 0/0 sur les rentrées totales de l'année.

En l'état actuel des choses, il semble que les ressources normales doivent d'abord être consacrées au fonctionnement de l'organisme administratif international, tandis que des ressources beaucoup plus considérables, réunies sur la suggestion de la Commission des fonds, assureraient l'existence des organismes scientifiques fonctionnant sous l'égide de l'*Union*.

Toutes ces conclusions des Commissions furent adoptées à l'unanimité par le Conseil de l'*Union*.

XIV. — Éléments chimiques.

La Commission des *éléments chimiques*, par suite de l'arrivée tardive du professeur Th. W. Richards (de l'Université Harvard, Cambridge, États-Unis), n'a pu se réunir qu'après la Conférence de Lyon, le 13 juillet, à Paris, sous la présidence du professeur Urbain, membre de l'Institut, qui avait été antérieurement choisi comme Président par les suffrages unanimes de ses collègues.

On sait que cette Commission venait d'être cruellement éprouvée par la mort prématurée de notre éminent et très regretté collègue Ph. A. Guye, de Genève. Elle a désigné deux nouveaux membres : MM. Baxter (États-Unis) et Leduc (France).

Elle se prépare à publier, en janvier 1923, des tables d'isotopes, d'éléments radioactifs et de masses atomiques. Si la table des masses atomiques n'est pas prête pour cette date, elle déclarera que la table internationale pour 1922 restera valable pour 1923.

Conformément à un vœu émis à Lyon par le Conseil de l'*Union*, le Commission puhliera trois tables distinctes.

XV. — Élection du bureau.

Aux termes des statuts de l'*Union*, le Conseil devait procéder à l'élection de son Bureau pour la période de trois années qui allait s'ouvrir. Aucun des membres du Bureau actuel n'était immédiatement rééligible dans les mêmes fonctions, à l'exception du secrétaire général.

Les diverses désignations ont eu lieu à l'unanimité et par acclamation. Voici la composition du nouveau bureau :

Président, Sir William Pope, de Cambridge (Grande-Bretagne);

Vice-présidents, W. D. Bancroft, d'Ithaca; E. Biilmann, de Copenhague; E. Paterno, de Rome; E. Votocek, de Prague.

Secrétaire général, Jean Gérard, de Paris.

Il restait à fixer le siège et la date de la prochaine Conférence. Acceptant l'aimable invitation de la délégation britannique, le Conseil choisit la ville de Cambridge et la période du 17 au 23 juin 1923.

* * *

Les travaux de la Conférence furent grandement facilités par l'excellence de son organisation. Fidèle à sa tradition de généreuse hospitalité, le Comité local réussit parfaitement, sous l'impulsion de son Président, le professeur Grignard, activement secondé par M. Bernard, à coordonner à souhait nos multiples travaux, tout en rendant aussi agréable que vraiment instructif notre séjour dans cette grande et belle cité lyonnaise, dans ce foyer intense de production de toutes sortes, vivant exemple de ce que peut, pour la prospérité matérielle et morale d'un pays, une collaboration étroite et pleinement confiante entre l'Université et l'Industrie.

Il est superflu d'indiquer qu'il y eut des visites d'usines fort instructives.

Deux très intéressantes Conférences furent données par M. Léo Vignon et par M. Jean Perrin.

Une brillante réception à l'Hôtel de Ville fut offerte aux membres de la Conférence par la municipalité.

A la fin, la Chambre de Commerce les réunit en un grand banquet, présidé par M. Pradel, et auquel le Gouvernement français était représenté par M. Léon Bérard, ministre de l'Instruction publique.

La Conférence de Lyon a été pour l'*Union internationale de la Chimie* un nouveau et grand succès. L'*Union* prend désormais son essor. Sans doute sa forte structure est susceptible d'être encore consolidée; mais tel qu'il se présente déjà, l'organisme est robuste. Il entre dans la phase résolument productrice, et l'on peut lui prédire une longue et féconde carrière.

On s'accorde à reconnaitre que nous formons une des plus

importantes sections du Conseil International de Recherches. A ce titre, c'est à la recherche scientifique, la source toujours jaillissante d'où découlent les progrès de l'Industrie, de l'Agriculture, de la Médecine, de l'Hygiène, que nous songeons avant tout. En fait, tel est bien l'objet de la plupart des Commissions que nous avons nommées; et nous savons que pour le moins l'une d'elles, la Commission des Éléments chimiques, sera bientôt en mesure, si les subventions indispensables lui sont allouées, d'apporter à l'édifice de nouvelles réalités expérimentales, dont l'utilisation pour les échanges commerciaux ne manquerait d'ailleurs pas d'entrer rapidement dans la pratique courante.

Mais il est un autre ordre d'études que l'*Union* a la volonté d'entreprendre. Seconder les efforts des chercheurs et en accroître sans cesse le rendement; à cet effet, créer un mouvement autour des grandes questions en provoquant des discussions sur les découvertes les plus originales et sur les théories générales de la Science, telle sera dorénavant l'une de nos tâches essentielles. Faut-il ajouter que jamais programme de travail ne fut plus attrayant et suggestif? Les connaissances récemment acquises sur la structure intime de la matière et sur les relations de la matière avec l'énergie sous ses diverses formes ouvrent à la Chimie, dans le domaine des applications comme dans celui de la pure spéculation, des perspectives infinies. Nous mettrons ces vastes sujets à l'ordre du jour de nos sessions; et il est superflu d'ajouter qu'il nous appartiendra aussi d'envisager, tout spécialement, maints problèmes de Chimie appliquée.

Pour obtenir des résultats sérieux, nous confierons l'étude des questions aux savants les mieux qualifiés, qui présenteront des rapports. Rapports et discussions seront publiés sous les auspices de l'*Union*. Que de réflexions hardies verront ainsi le grand jour! Que de suggestions heureuses pour l'avancement de la Science et pour le développement de ses applications à l'amélioration de la condition de tous les hommes. Au premier chef, nous ferons œuvre internationale de recherche scientifique. Grande par son idéal élevé, d'où elle dominera toutes les frontières, cette œuvre sera véritablement humaine, créatrice de vie et de paix sociale.

Une semblable tâche n'est point au-dessus de nos intelligences ni de nos cœurs. Nous avons l'ambition de la réaliser dans toute son ampleur et dans toute sa beauté.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 76. — Catalyse de l'eau oxygénée par les sels ferriques; par M. J. DUCLAUX.

(13.7.1922.)

L'action décomposante que les sels de fer exercent sur l'eau oxygénée a été remarquée depuis longtemps : cependant le mécanisme de cette action n'est pas encore complètement connu.

Au cours d'un travail entrepris en 1907 (1) sur la catalyse de l'eau oxygénée par les hydrates ferriques colloïdaux, j'avais fait quelques mesures sur la catalyse par des solutions diluées de chlorure ferrique. Ces mesures, très incomplètes, n'ont pas été publiées. En 1921, il a paru sur ce même sujet deux mémoires de J. von Bertalan (2) et de Van L. Bohnson (3). Il se trouve que nos trois travaux non seulement concordent, mais se complètent très heureusement : le problème est ainsi complètement traité.

Il m'a paru intéressant d'en faire un exposé d'ensemble, car si es cas de catalyse actuellement connus sont innombrables, il s'en faut de beaucoup que la théorie en soit avancée au même point. Je me placerai au point de vue, non des propriétés particulières des sels de fer, mais de ce que les expériences faites au moyen de ces sels peuvent nous apprendre sur le mécanisme des actions catalytiques.

Technique expérimentale. — Les solutions titrées de chlorure ferrique, additionnées de quantités connues d'acide chlorhydrique et de perhydrol, étaient placées dans un thermostat à 25°. La marche de la décomposition était suivie par des dosages de l'eau oxygénée au permanganate.

La quantité d'acide chlorhydrique ajoutée dans chaque cas était suffisante pour empêcher toute coloration visible de la solution ferrique, ou si l'on veut toute hydrolyse *visible*. On verra plus loin que d'après des résultats de M. Tian certaines de ces solu-

(1) *Comptes rendus*, 1907, t. **115**, p. 802. Le mémoire détaillé paraîtra prochainement au *Journal de Chimie physique*.

(2) *Zeit. physik. Ch.*, 1920, t. **95**, p. 328.

(3) *Journ. physic. Chem.*, 1921, t. **15**, p. 18.

tions, quoique incolores, étaient cependant hydrolysées au moins en partie.

Résultats. — D'abord la réaction est monomoléculaire. Ce résultat est commun à mes expériences et à celles de V. Bohnson et de V. Bertalan, d'après lesquelles la constante de réaction est de plus à acidité égale, proportionnelle à la concentration en fer. Ceci n'a pas besoin d'explication.

Un point plus intéressant est la variation de la constante de réaction avec l'acidité, c'est-à-dire la concentration des ions H dans le milieu. D'après V. Bertalan qui a opéré avec les sulfates ferreux et ferrique, la constante de réaction est, pour une concentration constante en fer, inversement proportionnelle à la concentration des ions H. J'ai obtenu le même résultat, avec cette restriction que l'acidité doit être suffisante pour empêcher l'hydrolyse du sel ferrique (ici le chlorure), c'est-à-dire au moins égale à 0.003 N environ.

C'est ce que montre le tableau suivant; la première colonne donne la concentration du fer en atomes-grammes par litre (C_{Fe}), la deuxième la concentration des ions H également en atomes-grammes par litre (C_H), la troisième la valeur de la constante de réaction k calculée d'après la formule :

$$\log \frac{c}{c_0} = k(t - t_0)$$

enfin la quatrième la constante de réaction ramenée (par la loi de proportionnalité qu'il s'agit de vérifier) à la normalité en fer et en acide par la formule :

$$K = k \frac{C_H}{C_{Fe}}$$

Si les règles énoncées sont exactes, K doit avoir dans tous les cas une valeur constante :

C_{Fe}.	C_H.	k.	K.
$0.028.10^{-3}$	$0.059.10^{-3}$	0.00066	0.0014
0.084	0.174	0.0038	0.0079
0.540	1.120	0.0085	0.0176
1.033	2.150	0.0107	0.022
0.084	2.740	0.0010	0.032
0.329	3.217	0.0037	0.036
0.790	4.010	0.0063	0.032
0.140	5.480	0.00088	0.034
0.540	6.130	0.0035	0.040
1.033	6.740	0.0055	0.036
1.040	7.940	0.00475	0.036

On voit que pour toutes les valeurs de C_H supérieurs à 0.003 environ le coefficient K est en effet constant : la valeur moyenne est 0.034. Les lois de proportionnalité énoncées plus haut sont donc exactes dès que l'acidité dépasse une certaine valeur.

Au contraire pour les valeurs inférieures, K est beaucoup plus petit et il semble tendre vers 0 en même temps que l'acidité : la valeur la plus faible de K est le 1/20 de sa valeur normale.

Ce résultat est confirmé par les nombres de V. Bohnson. Cet auteur n'a pas calculé les valeurs de K, mais il donne tous les chiffres nécessaires au calcul. Dans les mêmes notations que précédemment, ses résultats sont les suivants, pour une concentration en fer constante et égale à 0.003 :

$C_H 10^3$.....	0.425	1.27	3.4	5.4	8.6	12.9	17.2	21.5
$K.10^3$	0.46	1.2	2.3	2.6	2.8	3.0	3.0	2.9

Comme dans mes expériences, on obtient une valeur à peu près constante de K lorsque l'acidité est supérieure à une certaine limite : cette limite est un peu plus élevée que dans mes expériences (0.005 N au lieu de 0.003 N,) mais il faut immédiatement remarquer que les concentrations en fer sont beaucoup plus grandes puisque la plus forte de celles que j'ai employées est seulement le tiers de celle étudiée par Bohnson.

C'est probablement à la même cause qu'est attribuable le léger désaccord entre la constante K dans les deux groupes d'expériences (0.029 contre 0.0034). Nous verrons tout à l'heure l'explication théorique de ce désaccord.

Auparavant, nous pouvons comparer les valeurs de la constante K pour le chlorure ferrique (Bohnson, Duclaux) et le sulfate (Bertalan). Ramenée à la même température de 25°, cette dernière est 0.022 (1), c'est-à-dire d'un tiers plus petite. Le sulfate est donc moins actif que le chlorure : ce fait a d'ailleurs été directement établi par Bohnson, et le rapport des activités dépend de la concentration. Pour les concentrations les plus faibles il semble être voisin de 2.

Théorie de la catalyse. — Il nous reste à rattacher tous ces faits les uns aux autres et à essayer d'en déduire une conclusion.

On rend compte de tous les faits observés si on admet que l'action catalytique est une action entre ions, dans laquelle inter-

(1) Ou peut être 0.011? Il semble bien que Bertalan a fait entrer dans son calcul, non pas la concentration de l'ion H, mais la concentration moléculaire de l'acide sulfurique employé pour rendre la liqueur acide. Ce point cependant n'est pas absolument clair dans son mémoire.

viennent les ions fer et les ions de l'eau oxygénée à l'exclusion des fractions non ionisées.

En effet, l'eau oxygénée se comportant comme un acide faible, sa dissociation devra rétrograder en présence d'un acide fort, et la concentration de ses ions (probablement HO^2) devra être en pratique inversement proportionnelle à la concentration de l'acide fort : nous retrouvons donc la loi qui fait dépendre la constante de réaction de la concentration des ions H.

En ce qui concerne la concentration des ions ferriques, l'infériorité du sulfate par rapport au chlorure s'explique par sa dissociation moindre. Non seulement les sulfates sont, en général, moins dissociés que les chlorures, mais il est douteux que l'ionisation du sulfate ferrique puisse jamais devenir totale même en solution très étendue : on sait, en effet, avec quelle facilité ce sel donne naissance à des sulfates basiques riches en acide sulfurique. Les sels ferriques à radical acide monovalent ne présentent cette tendance qu'à un degré bien moindre, aussi le nitrate ferrique est-il un catalyseur aussi actif que le chlorure (Bohnson). Le chlorure de sodium, en diminuant l'ionisation du chlorure ferrique, retarde la catalyse tandis que le chlorure mercurique, lui-même un peu ionisé, est inactif (Bohnson). Tous ces faits concordants soulignent le rôle des ions ferriques.

On explique de même comment la constante K, trouvée par Bohnson, pour des concentrations en fer 0.003 N est d'environ 1/8 plus petite que celle que j'ai trouvée pour des concentrations de 3 à 40 fois plus petites : l'ionisation des solutions salines 0.003 N n'est pas totale, elle est en effet :

pour	$NaCl$	0.97
	$ZnCl_2$	0.93
	$ZnSO_4$	0.77

tandis qu'elle est 0.97 au moins pour des solutions 0.0001 N. On peut donc prévoir pour les solutions ferriques une augmentation d'ionisation de l'ordre de 10 0/0 en passant des concentrations de Bohnson aux miennes, comme nous le constatons effectivement.

Reste à expliquer pourquoi les sels ferriques sont moins actifs quand la concentration des ions H est inférieure à une certaine limite voisine de 0.003 à 0.005 N. Cette difficulté m'a longtemps arrêté. L'hypothèse la plus naturelle était qu'à ces concentrations il n'y avait plus assez d'acide pour empêcher l'hydrolyse du sel ferrique : la partie hydrolysée étant beaucoup moins active, la

diminution de l'activité totale s'expliquait ainsi. Malheureusement l'expérience *paraissait* contredire cette hypothèse : les solutions les moins acides parmi celles que j'ai employées, celles qui donnent des valeurs anormales de la constante K, sont incolores encore après 24 heures et jaunissent instantanément par l'addition d'ammoniaque. Si on admet comme on est tenté de le faire que la partie hydrolysée du sel ferrique est jaune, cette expérience semblait prouver que dans mes solutions la partie hydrolysée était négligeable et qu'il fallait renoncer à l'hypothèse faite au début.

La solution de cette difficulté a été donnée récemment par M. Tian (1). La coloration jaune n'est nullement le signe de l'hydrolyse, mais bien de l'agglomération des molécules hydrolysées ou, dans le langage de Wyroubotf et Verneuil et de Nicolardot, de la *condensation* de la partie hydrolysée.

L'hydrolyse est probablement instantanée ou du moins très rapide et nous ne pouvons pas saisir une solution non hydrolysée. Au contraire, la condensation peut être très lente dans les solutions étendues que j'employais : elle durait, en effet, déjà plusieurs jours dans les solutions plus concentrées étudiées par M. Tian. Le fait que 24 heures après leur emploi mes solutions n'avaient pas de coloration sensible ne prouve donc nullement qu'elles n'étaient pas hydrolysées au moment même de leur emploi; il n'y a donc aucune objection à admettre que cette hydrolyse est bien la cause de la diminution de l'activité catalytique.

S'il en est réellement ainsi, nous devons en conclure que l'étude de la catalyse de l'eau oxygénée par les solutions étendues de sels ferriques serait sans doute le meilleur moyen de mesurer l'hydrolyse et l'ionisation de ces solutions.

Résumé. — On rend compte de toutes les particularités présentées dans la catalyse de l'eau oxygénée par les sels ferriques en admettant que les éléments actifs dans cette catalyse sont d'une part les ions ferriques, d'autre part les ions O^2H de l'eau oxygénée.

Pour ce qui est du mécanisme de la réaction entre ions, nous sommes encore réduits à des hypothèses. La plus simple, déjà en partie vérifiée expérimentalement par V. Bohnson dans le mémoire cité, consiste à admettre la formation d'un composé intermédiaire, peroxyde ou acide du fer. Ce composé n'a pu être

(1) *Journal de Chimie physique*, 1921, t. 19, p. 190. Il y a accord complet entre ce résultat et ceux de Svedberg. (*Koll. Zeit.*, 1909, t. 4, p. 168.)

isolé. Il est conforme aux idées actuelles sur les réactions chimiques de supposer qu'il résulte de l'addition des ions en présence et que sa formule peut être par suite $Fe(HO^2)$, $Fe(HO^2)^2$ ou $Fe(HO^2)^3$. Ce composé ou ion complexe se détruirait presque aussitôt en donnant de l'oxygène, de l'eau et des ions ferreux, immédiatement retransformés en ions ferriques par l'excès d'eau oxygénée.

N° 77. — Sur les hydrates du sulfure de sodium ; par M. A. SANFOURCHE et Mlle A. M. LIEBAUT.

(25.7.1922.)

On a signalé d'assez nombreux hydrates de sulfure de sodium, dont tous ne paraissent pas avoir une existence certaine. Le plus connu est le sulfure cristallisé du commerce, à $9H^2O$; les autres sont les composés à :

$6H^2O$ (1), $5,5H^2O$ (2), $5H^2O$ (3), $4,5H^2O$ (4), $3H^2O$ (5)

Ils ont été obtenus soit par déshydratation de l'hydrate à $9H^2O$, soit par cristallisation ou formation directe en présence de soude en excès ou d'alcool.

MM. Parravano et Fornaini (6) ont appliqué à leur étude la détermination des solubilités, et ont ainsi exploré la zone des mélanges eau — Na^2S qui s'étend de 9 à 45 Na^2S 0/0. Cette méthode a permis de retrouver, outre l'hydrate à $9H^2O$, celui à $5,5H^2O$ et celui à $6H^2O$, provenant d'une transformation du précédent, donné comme instable entre 48° et 91°,5 ; les auteurs signalent incidemment la formation d'un hydrate à $5H^2O$ par transformation du $5,5H^2O$ à 94°, mais se bornent à mentionner le fait sans s'y arrêter.

Nous avons repris dans son ensemble l'étude du système eau — Na^2S, en utilisant l'analyse thermique. En dépit de la mauvaise conductibilité des sels pour la chaleur, il est possible, grâce à quelques modifications à la méthode générale, d'en tirer des ren-

(1) et (2) Gottig, *Journ. prakt. Chem.* (2), 1886, t. 34, p. 229 et (2), 1887, t. 35, p. 89.

(3) et (4) Sabatier, *Ann. Chim. Phys.* (5), 1881, t. 22, p. 5 et *C. R.*, 1879, t. 89, p. 234.

(5) Damoiseau. *Journ. Pharm. Chem.* (3), 1885, t. 10, p. 3.

(6) Parravano et Fornaini, *Ac. Lincei* (5), 1907, t. 11, p. 464 et *Gazz. chim.*, 1907, t. 11, p. 521.

seignements intéressants sur la constitution des sulfures de sodium dits fondus du commerce, et de saisir les relations des divers hydrates entre eux.

Matière première. — Le sulfure cristallisé dit purifié a servi de point de départ ; en réalité, il est souillé de polysulfures qui le colorent en jaune. Il a fallu jusqu'à trois cristallisations pour obtenir un produit d'une pureté convenable. Pour les concentrations inférieures à 32,5 0/0 (teneur en Na^2S de l'hydrate à $9H^2O$), il était dissous dans l'eau; pour les concentrations plus élevées, il était déshydraté par chauffage. On a constaté que ce mode de déshydratation, très rapide, n'altère pas beaucoup le sulfure : il se forme à peine 0,2 à 0,3 0/0 d'hyposulfite et des traces de sulfate.

Les déterminations ont toujours été effectuées sur des produits récemment obtenus l'oxydation devenant sensible après plusieurs jours, même s'ils sont conservés en flacons fermés.

Méthode d'analyse. — Comme, en dépit des précautions prises, on ne peut éviter la présence de petites quantités d'hyposulfite, de sulfate et parfois de sulfite, on n'a pas employé le titrage classique à l'iode, ni le dosage gravimétrique du soufre après oxydation et précipitation à l'état de SO^4Ba. Dans la première méthode en effet, l'hyposulfite et le sulfite réagissent aussi sur l'iode : 1 de celui-ci agit comme 0,62 Na^2S, 1 de celui-là comme 0,25 Na^2S. Dans la deuxième, l'hyposulfite, le sulfite et le sulfate agissent respectivement comme 0,99, 0,62 et 0,55 Na^2S. On s'est donc adressé à la méthode de dosage volumétrique à l'état de sulfure d'argent en milieu ammoniacal, qui avec un peu d'habitude permet d'atteindre une précision de 0,25 0/0 et est spécifique des sulfures, à l'exclusion de toutes les autres combinaisons du soufre, sauf les sulfhydrates, qui ne se rencontrent pas dans nos mélanges.

Technique opératoire. — Les méthodes ordinaires de l'analyse thermique ont été appliquées avec un matériel très simple, puisqu'on n'a jamais eu besoin d'opérer à de hautes températures. Un thermomètre a toujours suffi, les solutions étant soit refroidies par le mélange alcool-neige carbonique, soit chauffées au bain d'air.

Deux difficultés sérieuses ont été l'extraordinaire tendance à la surfusion de presque toutes ces solutions, et leur très mauvaise conductibilité thermique. La première a été tournée en tenant compte surtout des points obtenus au réchauffement, ceux donnés par les courbes de refroidissement subissant presque toujours des décalages irréguliers et considérables. La seconde se traduisait

par des arrondis remplaçant parfois les points anguleux et rendant très délicate la détermination de ceux-ci par des procédés graphiques ; c'est surtout avec les mélanges riches en Na^2S que cet inconvénient s'est fait sentir. Il aurait rendu impossible la détermination du solidus si nous n'avions eu recours aux *points de suintement*, déjà employés par Stock (*D. ch. G.*, t. **42**, p. 2059) pour l'étude des mélanges de soufre et de phosphore, qui présentent des difficultés analogues. Cela revient à prendre pour température de fusion commençante, celle où l'on voit un très petit fragment de matière solide, chauffé dans un tube très mince au sein d'un bain liquide, s'étaler sur la paroi aux points de contact avec celle-ci (on prend souvent ainsi le point de fusion des composés organiques).

Résultats. — Le tableau suivant rassemble les températures déterminées par ces différentes méthodes, qui ont servi à établir le diagramme de la figure 1.

Diagramme de fusibilité. — La première branche du liquidus, partant de 0°, atteint la température eutectique de —9°,5 pour une teneur de 7,5 0/0 Na^2S. De ce point, la courbe de dépôt primaire remonte rapidement pour aboutir à un point de transition ayant pour coordonnées 50° et 28 0/0 Na^2S. C'est à cette température de 50° et entre les concentrations 28 et 44 0/0 Na^2S que l'hydrate à $9H^2O$ se décompose avant de fondre suivant la réaction réversible :

$$Na^2S, 9H^2O \rightleftarrows Na^2S, 5{,}5H^2O + 3{,}5H^2O$$

Du point de transition s'élève une troisième branche du liquidus aboutissant à un deuxième point eutectique à 85° pour une teneur de 55 0/0 Na^2S, après avoir passé par un maximum à 98° pour la composition 44,07 0/0, qui est celle de l'hydrate Na^2S, $5{,}5H^2O$. Celui-ci est déterminé non seulement par ce maximum, ce qui serait insuffisant vu la faible variation des points de fusion dans son voisinage, mais aussi par la disparition du palier de transition à 50° après le mélange à 43,6 0/0, et l'apparition du palier eutectique à 85° dans celui à 45,3 0/0.

Entre ces deux, on ne peut inclure que le composé à $5{,}5H^2O$; les deux plus voisins que l'on pourrait supposer présenteraient une composition tombant en dehors de cet intervalle : 42 0/0 pour l'hydrate à $6H^2O$, 46,43 0/0 pour l'hydrate à $5H^2O$.

Dans le voisinage de ce maximum, le diagramme s'écarte assez sensiblement de la représentation qu'exigeaient les constatations

Na^2S 0/0 du mélange.	Début de cristallisation.	Cristallisation à température constante.	
			1er palier eutectique
1.8	— 9°		— 9°5
4.7	— 3,6		— 9,5
7.5 (eutectique)	— 9,5		— 9,5
9.5	— 9		— 9,5
11.0	17		— 9,5
21.0	40		— 8
23.0	44		— 8
26.0	47	1er palier de transition.	— 9
28.0 (point de transition)	50	50°	»
30.5	62	50	— 9
39.3	90	51	»
43.6	97	50	
44.7	98		2e palier eutectique (points de suintement)
44.8	97,5		
45.3	97,5		»
46.0	97		85°
50.4	93		85
52.8	88		85
53.5	88		85
54.4	86		85
54.6	86		85
55.5 (eutectique)	86		88
56.2	87		85
58.4	90,5		85
60.1 (point de transition)	95	2e palier de transition.	85
61.4	»	94°	85
63.2	»	94	85
63.5	»	92	85
64.7	»	93,5	85
65.9	»	91	85
67.9	»	93	85
77.6	»	94	85
79.6	»	94	»
83.6	»	»	»

de MM. Parravano et Fornaini, et qui est tracée sur la figure 2. Le système stable de ces auteurs y est marqué en traits pleins, leur système labile en traits interrompus. Aucune de nos détermi-

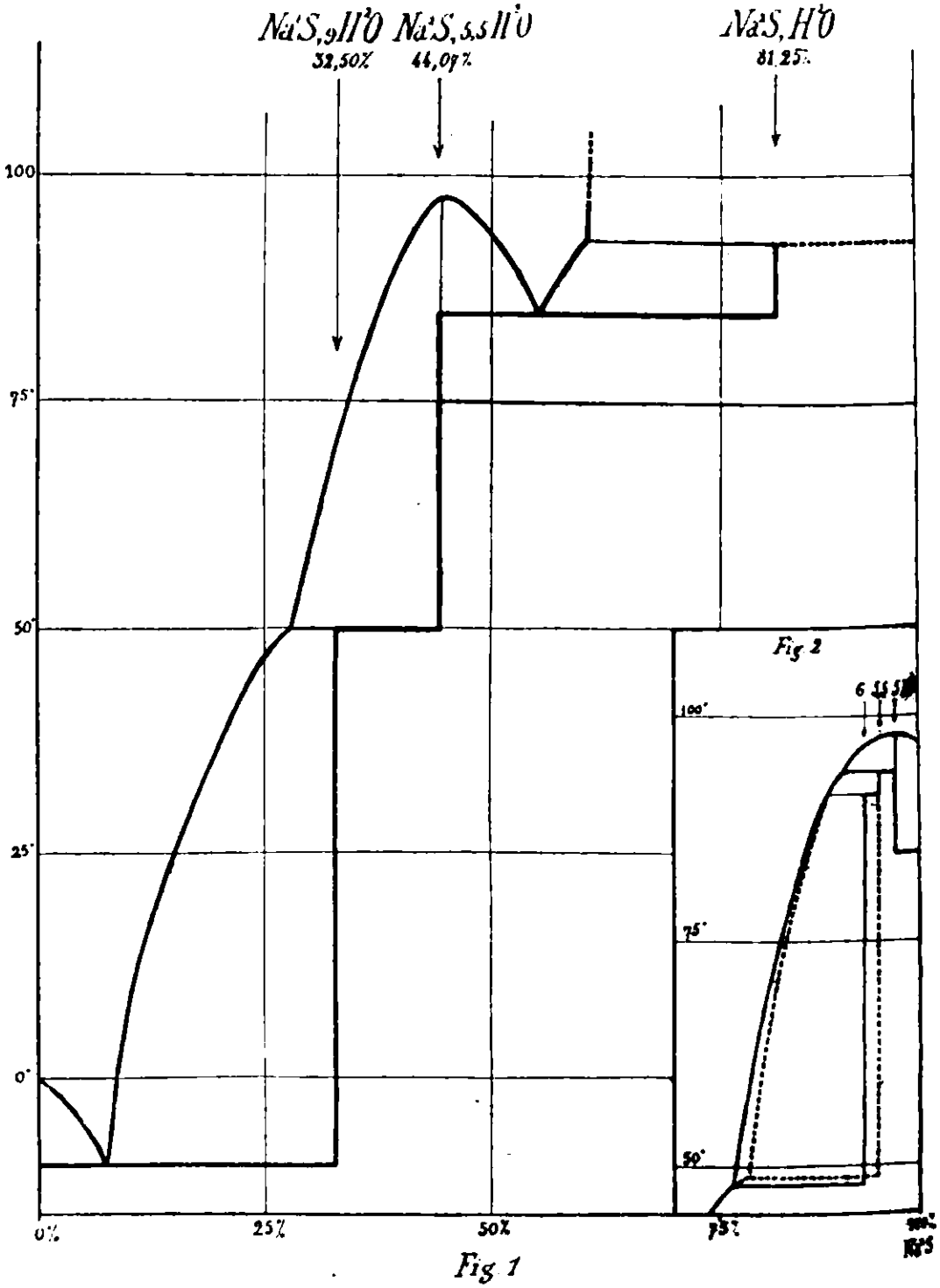


Fig 1

nations ne nous a signalé les deux paliers de transition à 91°,5 et 94°, dont leur mode d'interprétation rendrait l'existence obligatoire; de plus, le palier eutectique à 85° se prolonge à gauche au-

delà de la limite compatible avec ce tracé. Il en est de même d'une transformation à l'état solide dont il sera question plus loin.

Une courte branche du liquidus rejoint le point eutectique de 85° à un second point de transition que l'on peut situer à 93° et 60 0/0 Na^2S. Il marque le début d'un palier de transition qui se manifeste à des températures comprises entre 91 et 94°, et suivant lequel se passe la réaction :

$$5{,}5\,Na^2S,\ H^2O \rightleftarrows Na^2S,\ 5{,}5\,H^2O + 4{,}5\,Na^2S$$

Il rend nécessaire l'existence de l'hydrate Na^2S, H^2O qui n'a pas été signalé jusqu'ici, donnant avec celui à 5,5 H^2O le mélange eutectique fondant à 85°. Ce palier à 85° ne se manifeste que faiblement, mais en utilisant les points de suintement, on peut le suivre jusqu'à 77,6 0/0, alors que le composé est à 81,25 0/0 Na^2S. Quant au palier de transition, il doit se prolonger jusqu'à 100 0/0, mais il devient impossible à saisir après 79,6 0/0 ; cela n'est pas pour étonner, le liquidus après 60 0/0 partant presque verticalement pour rejoindre le point de fusion du sulfure anhydre, qui est inconnu, et doit se placer au-dessus du rouge. Il en résulte que cette branche ne peut se déterminer par la méthode ordinaire, les mélanges riches en sulfure perdant leur eau par vaporisation avant de subir la moindre apparence de fusion. En dehors même de ce phénomène, l'effet thermique serait inappréciable lors de la fusion, la quasi-verticalité de la courbe montrant que la solubilité est presque indépendante de la température, donc la chaleur de dissolution voisine de zéro. C'est comme conséquence de l'éloignement du liquidus et du solidus que ce dernier non plus ne peut être perçu en aucune façon dans les mélanges très riches ; lorsque la fusion commence, la proportion de liquide est si infime que nulle méthode ne la décèle.

Transformations dans les mélanges solidifiés. — Une transformation dans les mélanges solidifiés se manifeste par un infléchissement des courbes de refroidissement ou de réchauffement à 75° ou 76° (exceptionnellement 80°) pour tous les produits contenant de 45 à 92 0/0 Na^2S. Elle est donc caractéristique du composé Na^2S, H^2O, puisqu'elle se fait sentir dans tout le domaine où existe celui-ci, soit uniquement comme constituant de l'eutectique à 60 0/0, soit en plus comme cristal primaire. Elle a permis, concurremment avec cet eutectique, mais plus nettement que lui, de fixer la limite de ce domaine, et par conséquent de confirmer l'existence de l'hydrate à 5,5 H^2O en éliminant celui à 5 H^2O.

Une autre transformation, dont l'existence est moins certaine, n'a pas été portée sur le diagramme ; elle se manifeste par une anomalie de dilatation amenant parfois la rupture des tubes. mais à des températures peu constantes, et tantôt au refroidissement, tantôt au réchauffement :

Mélange à	39,3 0/0 Na^2S	:	rupture au réchauffement, T non déterminée.
—	43,6 —	:	— , 15° environ.
—	49,3 —	:	— , 15° exactement, avec arrêt dans la courbe.
—	48,0 —	:	rupture an réchauffement au dessus de 20°.
—	48,0	(autre mélange) :	rien.
—	53,5	:	rupture au refroidissement, T non déterminée.
—	55,0	:	rupture au réchauffement à 25°.
—	67,9	:	rupture au refroidissement, T non déterminée.

Il est probable que le grand retard aux transformations diverses que présentent tous les mélanges étudiés ne permet pas à la plupart de manifester celle-ci, qui devrait se produire au cours du refroidissement. Lorsqu'on la constate au réchauffement, c'est que celui-ci permet à l'équilibre de se rétablir en redonnant la forme stable à froid, pourvu que la température de transformation ne soit pas encore dépassée. Tout ce qu'il est permis d'affirmer, c'est que celle-ci est supérieure à 25° et qu'elle est propre au composé $Na^2S, 5,5H^2O$, puisqu'elle n'affecte aucun des mélanges où celui-ci ne figure pas.

Conclusions. — L'étude thermique du système Na^2S-H^2O révèle ou confirme l'existence des trois hydrates :

$Na^2S, 9H^2O$	(32,50 0/0 Na^2S)
$Na^2S, 5,5H^2O$	(44,07 —)
Na^2S, H^2O	(81,25 —)

ce dernier étant moins certain que les deux autres, à cause des circonstances qui rendent difficile l'exploration de son domaine. Il subit, ainsi que l'hydrate à $9H^2O$, une décomposition avant sa fusion.

Les deux hydrates à 5,5 et 1 H^2O paraissent subir une transformation à l'état solide.

Les autres composés antérieurement signalés ne sont pas manifestés par cette méthode d'investigation.

(Travail effectué au Laboratoire de Recherches de la Cie de Saint-Gobain.)

N° 78. — Sur le traitement de l'aluminium avant son nickelage ; par M. E. TASSILLY.

(28.7.1922.)

Dans une note publiée dans les *Annales de chimie analytique et de chimie appliquée* (1), M. Mazuir a décrit un procédé de nickelage de l'aluminium caractérisé par le passage, après décapage et avant nickelage, dans un bain acide d'un chlorure métallique: chlorure de fer ou mieux chlorure de manganèse. Le bain proposé par M. Mazuir comporte :

HCl à 22° — 350 cc., Eau — 650 cc., Mn — 2 gr.

L'auteur a obtenu dans ces conditions « un dépôt de nickel sans taches noires et très adhérent ». « Avec un bain de chlorure de fer contenant 3 gr. de fer par litre, les résultats sont un peu moins satisfaisants qu'avec le chlorure de manganèse, le dépôt est d'un blanc mat. »

« Il se forme sur la surface de la pièce, pendant l'immersion, une moire métallique résultant d'une transposition chimique entre le fer et l'aluminium; de fines particules de fer se fixent sur l'aluminium et forment ainsi une couche intermédiaire très tenace entre le nickel et l'aluminium. »

Ayant publié antérieurement avec M. Canac (2) un procédé de nickelage de l'aluminium comportant un passage dans un bain composé avec : HCl à 22° — 500 gr., Eau — 500 cc., Fe — 1 gr.; nous n'avons pas voulu répondre à M. Mazuir avant d'avoir fait quelques expériences comparatives dont l'exposé fait l'objet de la présente note ; mais avant d'entrer dans le détail des faits et d'entamer la discussion qui en résulte, il nous a paru nécessaire de mettre en parallèle les 2 procédés :

Procédé Canac.	Procédé Mazuir.
1° Décapage.	
2 minutes à froid dans un bain contenant par litre 8 gr. NaO (sic), 30 gr. KCy.	Passage dans un bain de potasse à l'ébullition.
Lavage à grande eau.	Brossage avec un lait de chaux.
Brossage avec un lait de chaux.	Trempage dans un bain de KCy à 2 pour 1000 pendant quelques minutes.
Lavage et brossage.	Après chaque opération, lavage à l'eau.

(1) *Ann. Ch. An. et Ch. appl.*, 1920, t. 2, p. 335. *Bull. Soc. Chim.* (4), 1921, t. 30, p. 69.

(2) *C. R. Ac. Sc.*, 1914, t. 158, p. 119; *Bull. Soc. Chim.* (4), 1914, t. 15, p. 595.

2° *Bain acide.*

HCl à 22°	350cc	HCl à 22°	500cc
Eau	650	Eau	500cc
Manganèse	2gr	Fer	1gr
ou fer	3		
Durée du passage : 2 à 3 minutes production de moire métallique.		Immersion jusqu'à production de moiré métallique.	
Lavage.		Lavage.	

3° *Nickelage.*

Composition du bain :		Composition du bain :	
Sulfate de nickel simple.	120gr	Chlorure de Nickel	50gr
Sulfate de nickel double.	50	Acide borique	20
pour un litre.		Eau	1lit
Densité du bain, 12 à 13° B			
Conditions expérimentales :		Conditions expérimentales :	
2,5 à 3 volts.		2,5 volts.	
1 à 1,5 ampère par dm².		1 ampère par dm².	
Durée de l'électrolyse, 1 h. à 1 h. 1/2.			
Lavage à l'eau bouillante.		Lavage.	
Séchage à l'air comprimé.		Séchage.	

Il apparaît déjà clairement que le procédé Mazuir est, à des détails près, la reproduction du procédé Canac, particulièrement dans le cas où il fait emploi du bain de chlorure de fer.

Quel avantage présente le manganèse? C'est ce que nous avons essayé de déterminer par l'expérience. Nous avons opéré sur des plaques d'aluminium recuit de 10 × 10 cm. et de 15/10 mm. d'épaisseur. Le métal a donné à l'analyse : Al — 98,01 ; Fe — 0,73; Si — 0,62; Cu — 0,12.

Le nickelage a été réalisé en utilisant le bain de chlorure de nickel suivant la formule adoptée par M. Canac. Dans chaque cas, on a opéré sous 2,7 à 2,8 volts avec une densité de courant de 1,5 amp. par décimètre carré. La durée du nickelage a été uniformément de 1 h. 10.

Dans chacune des expériences relatées ci-dessous, on a seulement fait varier la composition du bain acide dans lequel est immergé l'aluminium avant le nickelage proprement dit :

1° HCl pur;

2° HCl à 1 pour 1000 de fer;

3° HCl à 2 pour 1000 de manganèse pur représenté par du chlorure de manganèse exempt de fer;

4° HCl à 2 pour 1000 de manganèse commercial. (Mn — 92,6; Fe — 4,0; Si — 2,3.)

Dans aucun cas on a obtenu le moiré métallique, par contre, l'aluminium s'est recouvert d'une couche noire qui disparait aisément par simple brossage en présence d'eau.

Le nickelage effectué ensuite a donné des résultats satisfaisants et comparables. La couche de nickel est brillante et adhérente alors que le nickelage d'une plaque simplement décapée sans passage dans le bain acide est défectueux, la pellicule de nickel manquant d'adhérence et se détachant aisément. Il résulte de ces expériences que l'action du bain acide a pour effet de mettre la surface de l'aluminium dans un état propre à fixer le dépôt de nickel. Dans la note précédemment citée, nous avions indiqué que le dépôt de fer intermédiaire ne pouvait jouer aucun rôle à ce sujet et nos dernières expériences en sont la confirmation puisque le dépôt a été éliminé mécaniquement avant l'immersion dans le bain de nickelage.

Il en est de même pour le manganèse, que celui-ci renferme du fer (métal commercial) ou qu'il en soit exempt (chlorure pur).

Dans tous les cas, le métal auxiliaire (fer ou manganèse) dissous dans le bain acide en se déposant sur la surface de l'aluminium a pour effet de provoquer une attaque inégale de cette surface suivant que l'acide agit en présence de l'aluminium ou en présence du couple aluminium-métal auxiliaire. L'action de l'acide chlorhydrique pur s'explique plus difficilement. Cependant, on peut admettre que le métal auxiliaire est apporté par l'aluminium lui-même, celui mis en expérience contenant 0,73 0/0 de fer et 0,12 0/0 de cuivre. D'autre part, Franz et Mylius (1) ont indiqué que l'aluminium très pur ne s'attaque que lentement par HCl à 20 0/0. Il en résulte que l'addition d'un métal (fer ou manganèse) au bain d'acide chlorhydrique deviendrait nécessaire dans le cas où on opère sur de l'aluminium pratiquement pur alors qu'elle ne serait pas indispensable pour un aluminium présentant un degré de pureté moindre.

Dans l'incertitude sur la composition du métal des pièces à nickeler, il est prudent d'ajouter à l'acide chlorhydrique une petite quantité de fer ou de manganèse de façon à réaliser par l'attaque en bain acide la surface propre à fixer les dépôts galvaniques, mais cette opération est, dans ses conséquences, purement mécanique et l'emploi du manganèse ne présente aucun avantage sur l'emploi du fer.

(1) *Zeit. anorg. Chem.*, 1920, t. 114, p. 27; *Bull. Soc. Chim.* (4), t. 31, p. 1013.

Un effet analogue a du reste été obtenu par Guillet (1) et Gasnier à l'aide du jet de sable, mais il convient cependant d'ajouter que les auteurs de ce procédé estiment que le nickelage de l'aluminium n'est possible avec obtention d'une couche adhérente et continue qu'en utilisant à la fois la préparation mécanique de la surface et l'intervention d'un dépôt de cuivre intermédiaire formant lieu entre deux dépôts de nickel superposés. Avec les proportions de métal en dissolution dans HCl proposées par M. Mazuir, l'influence du dépôt de métal intermédiaire est peu vraisemblable et nous avons montré que la suppression de ce dépôt ne nuit pas au résultat final. Dans le cas où M. Mazuir persisterait à invoquer l'influence de ce dépôt intermédiaire, nous lui ferions remarquer que cette conception n'est pas nouvelle puisque cette technique fait l'objet du brevet allemand Félix Burkert n° 242682 du 26 février 1911, mentionnant notamment que dans le cas du chlorure de fer (solution aqueuse $Fe^2Cl^6 + NO^3H$) il se forme sur les parties d'aluminium décapées un dépôt pelliculaire de fer qui sert de couche de liaison pour la galvanisation ultérieure.

N° 79. — Études sur les argiles (I) : matières premières ; leur composition chimique ; par O. BODDOUARD et J. LEFRANC.

(28.7.1922).

Les silicates d'alumine, à l'état anhydre et à l'état hydraté, sont très répandus dans la nature et susceptibles de nombreuses applications industrielles, notamment sous forme d'argiles dans la fabrication des produits céramiques.

Il n'existe qu'un seul silicate anhydre, de formule SiO^2, Al^2O^3, sous trois formes cristallines différentes (andalousite, disthène ou cyanite, sillimanite).

On connaît trois silicates hydratés :

$Al^2O^3SiO^2,6H^2O$	Allophane
$2SiO^2,Al^2O^3,2H^2O$	Kaolinite
$4SiO^2,Al^2O^3,H^2O$	Pyrophyllite

Les derniers peuvent être considérés comme des acides complexes (acides silicoaluminiques), la pyrophyllite correspondant à la leucite $4SiO^2$, Al^2O^3, K^2O, et la kaolinite à la guarinite $2SiO^2$, Al^2O^3, $2CaO$. La comparaison est moins nette avec l'allophane

(1) L. Guillet et M. Gasnier, *Revue de métallurgie*, 1920. *Bull. Soc. Chim.* (4), 1920, t. 27, p. 798.

dans laquelle il est difficile de distinguer l'eau d'hydratation de l'eau de constitution par suite de la température relativement basse à laquelle se fait le départ de toute l'eau.

Parmi les silicates hydratés, le plus commun dans la nature est la kaolinite qui se présente sous trois aspects différents se rattachant à des gisements particuliers : le kaolin, l'argile et l'halloysite. Les deux premières variétés ont la propriété de donner avec l'eau des pâtes plastiques.

Dans l'étude des kaolins et des argiles, la composition chimique centésimale n'est pas seule intéressante à connaître. Il faut déterminer également la composition immédiate, la composition minéralogique. L'emploi de procédés mécaniques de lévigation, l'étude de l'action de la chaleur donneront aussi des renseignements utiles dans la connaissance des argiles et de leurs propriétés.

D'ailleurs MM. Léon Bertrand et A. Lanquine ont signalé récemment (1) que la composition chimique d'une argile ne suffit absolument pas à donner une présomption sérieuse sur ses qualités céramiques. Celles-ci dépendent aussi de multiples facteurs mis en évidence par l'examen pétrographique, facteurs en relation avec l'état physique des argiles.

Malgré les nombreux travaux qui ont été déjà publiés et sont journellement publiés dans tous les pays sur les kaolins et les argiles, ce n'est pas faire œuvre inutile que d'entreprendre une étude d'ensemble sur des produits naturels si variés et tellement différents, employés ordinairement dans les arts céramiques. Il n'y aura jamais trop de documents expérimentaux pour jeter un peu plus de lumière sur les parties encore obscures de l'histoire des terres argileuses.

Neuf types de kaolins et argiles ont été examinés comparativement (2) :

A) *Ball Clay* (Angleterre). — China-Clay St Austell, argile West Carclaze n° 8 (envoyée par M. Sailly, janvier 1921). En masse, blanc gris, aspect savonneux au toucher, friable et très plastique (31,2 0/0 d'eau), happe bien à la langue (3). Reste blanc et sans fendillement à la dessiccation, cuit en blanc crème (1100°).

(1) *Comptes rendus*, t. 169, p. 1171.

(2) I. — On ne connaît encore aucune mesure précise de la plasticité. Pour chaque argile, il a été indiqué la quantité d'eau nécessaire pour obtenir la *pâte normale*, en comptant cette eau par rapport à la masse totale humide.

Si l'on essaie de classer les terres étudiées suivant le degré de plasticité observé pratiquement par le même opérateur, — et cette classification n'a

B) *St Austell* (Angleterre). — China-Clay (envoyée par M. Marc Larchevêque, 1920). En poudre, d'un blanc très pur, très grasse, très onctueuse au toucher, très plastique (26,3 0/0 d'eau). Reste blanc et sans fendillement à la dessiccation; cuit en blanc (1100°).

C) *Zettlitz* (Allemagne). — Kaolin depuis très longtemps au laboratoire (aurait été donné à Poulenc en 1906 par Seger). En poudre, d'un blanc très pur, très grasse, très onctueuse au toucher (plus que Marsaguet); très plastique (33,3 0/0 d'eau); happe à la langue (3). Reste blanc et sans fendillement à la dessiccation; cuit en blanc très pur (1100°).

D) *Westerwald* (Allemagne). — Argile Capitain, de Vallendar an Rhein (envoyée par M. Sailly, Janvier 1921). En masse blanc gris (la poudre prend une apparence jaunâtre), aspect savonneux au toucher, très friable et très plastique (21 0/0 d'eau), happe bien à la langue (3). Gris jaunâtre et éclate en morceaux à la dessiccation; cuit en gris jaune avec commencement de grésage (1100°).

E) *Marsaguet* (Haute-Vienne). — Kaolin argileux AMP, triage de Sèvres. (Carrières Vendermarcq, janvier 1921). En masse, d'un blanc très pur, aspect savonneux au toucher, très friable et très plastique (30,9 0/0), happe à la langue (2). Reste blanc avec fendillement à la dessiccation, cuit en blanc très pur (1100°).

F) *Poisvilliers* (Eure-et-Loir). — Argile terre de pipe (fournie par Poulenc en 1910). En poudre blanche, grasse, savonneuse au toucher, très plastique (20,2 0/0 d'eau). Reste blanche et sans fendillement à la dessiccation; cuit en blanc (1000°).

G) *Les Eyzies* (Dordogne). — Argile envoyée par M. Sailly (Bourgain n° 2, janvier 1921). En masse, d'un blanc plus ou moins jaunâtre, aspect savonneux au toucher, très friable et très plastique (28 0/0), happe bien à la langue (3). Reste blanche sans fendillement à la dessiccation; cuit en blanc (1100°).

naturellement rien d'absolu, — on obtient l'ordre suivant (*pâte à consistance normale*) :

1. Westerwald;
2. Ball-Clay, Marsaguet, St Austell, Zettlitz;
3. Les Eyzies;
4. Poisvilliers.

Les halloysites sont hors catégorie.

Certaines terres sont moins plastiques, plus sèches, quoique plus collantes au moment de la fabrication de la pâte. C'est le cas des argilles de Poisvilbers et des Eyzies par rapport à celle de Westerwald.

II. — La propriété de l'argile de happer plus ou moins à la langue est indiquée par les chiffres 1, 2, 3 et 4; le plus fort chiffre correspond à la terre qui happe le plus à la langue.

H) *Les Eyzies* (Dordogne). *Halloysite* (carrières Vendermarcq, janvier 1921). — En masse, d'un blanc très pur; à cassure très nette de forme conchoïdale; aspect savonneux au toucher; happant fortement à la langue (4); plongée dans l'eau se débite très rapidement, les bords des morceaux sons une faible épaisseur prenant un aspect translucide. En pâte avec l'eau, donne une masse d'apparence grenue tenant 35 0/0 d'eau, sans grande consistance, collant aux mains et se désagrégeant comme la mie de pain. Jaunit au contact de l'air, sans fendillement à la dessiccation, apparence grenue, sans corps; cuit en blanc, sans tenue au feu (1100°).

I) *Coussac-Bonneval* (Haute-Vienne). *Halloysite* (carrières Vendermarcq, janvier 1921). En masse, d'un blanc mat, sans caractère spécial de la cassure, aspect grenu; happant peu à la langue (1); plongée dans l'eau, reste en masse sans phénomène particulier apparent. — Sauf en ce qui concerne la mise en pâte (25 0/0 d'eau), cette variété d'halloysite semble très différente de la précédente. Reste blanche sans fendillement à la dessiccation, apparence grenue, sans corps; cuit en blanc (1100°), — meilleure tenue que la précédente (voir tableaux ci-après).

Les kaolins, ordinairement employés dans l'industrie de la porcelaine, présentent des compositions entièrement différentes, s'écartant parfois beaucoup de la composition de la kaolinite.

Les proportions d'alcalis sont très variables, et il s'ajoute souvent des quantités importantes de chaux. La quantité d'eau de constitution est également très variable.

Ces variations de composition sont certainement dues à la roche primitive qui a donné naissance au kaolin, comme l'ont montré depuis longtemps Bischof et Séger par l'emploi des réactifs chimiques.

D'ailleurs le praticien, lors de la fabrication des pâtes céramiques, met à profit les propriétés différentes des nombreuses argiles qu'il a à sa disposition; cette opération, qui se faisait autrefois d'une manière tout empirique, a une tendance à se faire suivant des principes scientifiques. L'industriel entre résolument dans la voie du progrès. D'importantes usines céramiques instituent des services de recherches. Le Syndicat des Fabricants de produits céramiques a constitué une commission technique en vue de l'étude rationnelle des fours employés pour la fabrication des produits céramiques.

Il a organisé un laboratoire de recherches qu'il a mis à la dispositioa de ses adhérents.

Analyses centésimales (sur la matière desséchée à 105-110°).

	H^2O.	SiO^2.	Al^2O^3.	Fe^2O^3.	CaO.	MgO.	K^2O.	Na^2O.	N. d.	Total.	Observations.
A	12,63	46,20	38,89	0,81	tr.	»	1,47	0,46	»	100,46	
B	12,40	47,27	38,71	0,33	0,11	tr.	0,25	1,12	»	100,25	
C	13,75	46,00	39,80	tr.	tr.	tr.	0,70	tr.	»	100,25	
D	7,03	61,15	28,92	0,88	tr.	»	2,45	0,37	»	100,80	
E	11,23	47,51	35,78	0,60	0,41	tr.	1,47	0,16	»	100,16	
F	6,85	71,02	19,78	0,98	0,41	tr.	0,40	0,30	0,26	100,00	
G	12,54	50,50	31,77	0,43	tr.	»	0,26	0,03	0,47	100,00	
H	15,44	44,87	37,93	0,85	0,47	»	0,14	0,13	0,17	100,00	
I	9,48	50,30	31,63	1,29	3,19	tr.	2,09	1,02	»	100,30	
Kaolinie théor.	13,91	46,33	39,76	»	»	»	»	»	»	100,00	
Zettlitz lavé	13,00	45,68	38,54	»	»	»	»	»	2,78	100,00	Bischof.

Représentation stœchiométrique.

A	0,011	K^2O	— Al^2O^3		2,015	SiO^2	— 1,844	H^2O
	0,019	Na^2O	— 0,013	Fe^2O^3				
B	0,047	Na^2O	Al^2O^3		2,069	SiO^2	— 1,838	H^2O
	0,006	CaO	0,005	Fe^2O^3				
	0,007	K^2O						
C.....	0,019	K^2O	— Al^2O^3		— 1,958	SiO^2	— 1,961	H^2O
D	0,026	K^2O	Al^2O^3		3,584	SiO^2	— 1,3803	H^2O
	0,006	Na^2O	0,019	Fe^2O^3				
E	0,0071	Na^2O	Al^2O^3		2,2508	SiO^2	— 1,7822	H^2O
	0,1354	K^2O	0,0105	Fe^2O^3				
	0,0202	CaO						
F.....	0,02170	K^2O	Al^2O^3		— 6,086	SiO^2	— 2,0754	H^2O
	0,02997	Na^2O	0,032	Fe^2O^3				
	0,0377	CaO						
G	0,008	K^2O	— Al^2O^3.		2,392	SiO^2	— 1,990	H^2O
	0,001	Na^2O	— 0,002	Fe^2O^3				
H	0,019	CaO	Al^2O^3		2,005	SiO^2	— 2,300	H^2O
	0,002	K^2O	0,013	Fe^2O^3				
	0,004	Na^2O						
I	0,20	CaO	Al^2O^3		2,698	SiO^2	— 1,702	H^2O
	0,071	K^2O	0,025	Fe^2O^3				
	0,052	Na^2O						

Kaolinite théor..... Al^2O^3 — $2SiO^2$ — $2H^2O$

Et à tous ceux qui pourraient encore douter de la nécessité de voir collaborer savants et industriels pour assurer le progrès de la technique, nous ne pouvons que conseiller la lecture du discours prononcé par Sir Edward Thorpe à la séance d'ouverture de la réunion annuelle de la British Association pour l'avancement des

Sciences, tenue à Edimbourg en 1921 (1). Ils y trouveront un puissant enseignement.

Les halloysites étudiées sont tout à fait différentes; en particulier, celle de Coussao-Bonneval semble être très impure, ce qui est certainement dû au mode d'extraction.

Halloysites. — On trouve dans Doelter (II, 2, p. 135-136) de nombreuses analyses relatives à la composition centésimale de l'halloysite; elles sont dues à des auteurs différents.

Si on rapporte uniformément les résultats trouvés à la matière séchée préalablement à 100-110°, en les groupant tels qu'ils figurent au Doelter, on obtient le tableau ci-dessous qui comprend également les halloysites de Miglos et de Breteuil.

	SiO^2.	Al^2O^3.	H^2O.	Eau au-dessous de 100°.
1. Halloysite (moyenne).....	44,05	38,72	17,36	12,11
2. —	45,10	38,72	15,98	14,30
3. —	44,58	38,79	16,61	5,43
4. —	47,22	38,26	13,92	5,92
5. Halloysite Miglos (Ariège)....	46,30	39,70	14,00	6,50
6. Halloysite Breteuil (Eure)....	48,30	36,60	14,30	12,50

Représentation stœchiométrique.

Al^2O^3.	SiO^2.	H^2O.
1,00	1,927	2,545
1,00	1,973	2,342
1,00	1,948	2,431
1,00	2,091	2,665
1,00	1,996	2,001
1,00	2,233	2,217

Les halloysites n° 4 et 5 correspondent à la formule théorique de la kaolinite.

N° 80. — Sur l'oxyde d'éthyle α-β'-dichloré, par MM. V. GRIGNARD et A. C. PURDY.

(27.7.1922.)

L'oxyde d'éthyle peut, théoriquement, donner naissance à quatre dérivés dichlorés sur deux atomes de carbone différents. Trois de ces dérivés sont déjà connus :

(1) *Revue scientifique*, 10 juin 1922, p. 357; 24 juin 1922, p. 393.

α-α', préparé par Lieben (1) en faisant réagir HCl sec sur l'éthanal, à froid ;

α-β, obtenu par Lieben (2) en soumettant l'oxyde d'éthyle à la chloruration, puis par Natterer (3), dans l'action de HCl sec sur un mélange froid de monochloraldéhyde et d'alcool;

β-β, enfin, préparé récemment par O. Kamm et Waldo (4) en éthérifiant la monochlorhydrine éthylénique par SO^4H^2 concentré.

Nous nous sommes proposé de réaliser le dérivé α-β' encore inconnu :

$$CH^3\text{-}\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}\underset{\underset{Cl}{|}}{CH^2}$$

Et dans ce but, nous avons étudié la condensation de l'éthanal avec la monochlorhydrine du glycol et l'acide chlorhydrique sec, suivant la méthode connue de préparation des éthers-oxydes α-chlorés.

L'expérience montre que le mélange de l'éthanal avec la chlorhydrine éthylénique provoque déjà un dégagement de chaleur; il semble donc que le processus réactionnel puisse être formulé de la manière suivante :

$$CH^3\text{-}CHO + CH^2Cl\text{-}CH^2OH = CH^3\text{-}\overset{\overset{OH}{|}}{CH}\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}CH^2Cl$$

$$CH^3\text{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}CH^2Cl + HCl = CH^3\text{-}\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}CH^2Cl + H^2O$$

En même temps, il se forme une certaine quantité d'acétal dichloréthylique-β'-β'', par réaction subséquente de l'oxyde dichloré précédent sur la monochlorhydrine du glycol.

$$CH^3\text{-}\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}CH^2Cl + CH^2Cl\text{-}CH^2OH$$

$$= CH^3\text{-}CH\left\langle\begin{matrix} O\text{-}CH^2\text{-}CH^2Cl \\ O\text{-}CH^2\text{-}CH^2Cl \end{matrix}\right. + HCl$$

Les relations entre nos deux nouveaux dérivés chlorés ont été nettement établies :

1° en préparant isolément l'acétal dichloréthylique par la réaction ci-dessus;

(1) *Lieb. Ann.*, 1858, t. **106**, p. 336.
(2) *Lieb. Ann.*, t. **111**, p. 121; t. **146**, p. 185.
(3) *Monats. f. Ch.*, 1884, t. **5**, p. 495.
(4) *Journ. Am. Ch. Soc.*, 1921, p. 2223.

2° en repassant de cet acétal à l'oxyde dichloré par action de PCl^5 :

$$CH^3\text{-}CH\begin{cases}O\text{-}CH^2\text{-}CH^2Cl\\O\text{-}CH^2\text{-}CH^2Cl\end{cases} + PCl^5$$

$$= CH^3\text{-}\overset{\overset{Cl}{|}}{C}H\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}CH^2Cl + ClCH^2\text{-}CH^2Cl + POCl^3$$

L'éthanal peut être introduit dans la réaction considérée, soit à l'état libre, soit sous forme de paraldéhyde. Nous avons constaté que, dans le premier cas, le rendement en oxyde dichloré est relativement plus faible, et celui de l'acétal plus fort. Dans le second cas, au contraire, le rendement en éther-oxyde est satisfaisant (65 0/0) et l'acétal est en faible quantité. Cette différence tient en partie certainement à la grande volatilité de l'éthanal, d'où résulte une diminution du rendement global, en même temps qu'un accroissement de la concentration en chlorhydrine.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

α-β'-Dichloro éthane-oxy-éthane (oxyde d'éthyle α-β'-dichloré).

Nous indiquerons seulement les conditions qui nous ont fourni les meilleurs résultats.

Dans un mélange de 1 mol. de monochlorhydrine éthylénique, bouillant à 128-130° et 1/3 mol. de paraldéhyde (réprésentant 1 mol. d'éthanal), on fait passer de l'HCl sec, en maintenant la température entre 0° et 10° au moyen d'un mélange réfrigérant. La saturation fut atteinte au bout de 2 h. 1/2, l'augmentation de poids était de 56 gr. et le liquide s'était séparé en deux couches. On enlève la couche inférieure au moyen d'une pipette, sans cesser de refroidir. Elle est constituée essentiellement par une solution aqueuse d'HCl pesant 35 gr. et titrant à peu près 40 0/0 d'HCl. Il y aurait donc 21 gr. d'eau, la théorie étant seulement 18 gr., mais il est probable que cette liqueur chlorhydrique dissout un peu des produits primitifs et d'éther-oxyde dichloré, d'où l'augmentation de poids. On ne peut d'ailleurs constater directement la présence du dernier corps, car en traitant par l'eau, il se dissout immédiatement en s'hydrolysant.

On ajoute à la couche supérieure, maintenue froide, un peu de chlorure de calcium sec et on y fait passer un courant de CO^2 sec pour déplacer l'HCl dissous.

Les dernières traces d'HCl sont neutralisées par addition d'un

peu de CO^3Ca, puis le liquide est immédiatement distillé sous pression réduite, au bain-marie. On élimine d'abord un peu de chlorhydrine et de paraldéhyde, puis la température s'élève et l'éther-oxyde dichloré passe entre 55 et 58° sous 17 mm. (93 gr.). On sépare ensuite une faible quantité de produit (8 gr.) à 106-108°, sous 17 mm., et il reste une quantité importante de résidus goudronneux indistillables.

Après redistillation, l'oxyde d'éthylo α-β'-dichloré so présente comme un liquide incolore, fumant à l'air, d'odeur acide pénétrante, se dissolvant rapidement dans l'eau en régénérant ses constituants. Il se décompose quand on essaie de le distiller à la pression ordinaire, mais il distille à peu près inaltéré à 55-57° sous 17 mm. L'analyse, faite immédiatement après, a donné :

	Trouvé.	Calculé pour $C^4H^8OCl^2$.
C	34.0	33.6
H	5.6	5.6
Cl	49.0	49.6

En outre :

$$d_{19} = 1,1823 \qquad n^D_{16,2} = 1,4197$$

d'où :

$$R_m = 32.48 \quad \text{(calculé } 31.977)$$

L'analyse manifeste déjà une perte d'HCl. Et, en effet, ce corps abandonné à lui-même noircit peu à peu et fixe le brome. Il se fait vraisemblablement un dérivé vinylique.

Acétal β'-β''-dichloréthylique

Cet acétal constitue la fraction supérieure des produits de condensation dont nous avons parlé plus haut.

Nous l'avons obtenu plus abondamment, quoiqu'avec un rendement de 36 0/0 seulement, en employant la méthode usuelle de préparation des acétals (1).

Dans un mélange de 1/2 mol. de monochlorhydrine éthylénique et de 1/4 mol. d'éthanal, on introduit environ 1 gr. d'HCl sec, en refroidissant. On abandonne le mélange à lui-même pendant 48 h., puis on ajoute un égal volume d'eau, on neutralise par le carbonate de sodium et on extrait à l'éther. La solution éthérée est séchée sur le carbonate de potasse, distillée et rectifiée.

(1) E. Fischer et Giebe, *Ber.*, 1897, t. 30, p. 3053.

Après élimination de l'excès de chlorhydriae, on sépare 17 gr. d'acétal dichloré bouillant à 106° sous 17 mm.

C'est un liquide incolore, d'odeur forte rappelant celle du chloracétal, insoluble dans l'eau, et qui distille à la pression ordinaire, en se décomposant partiellement, à 194-196°.

L'analyse a donné :

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^{12}O^2Cl^2$.
C	39.5	38.5
H	6.6	6.5
Cl	36.2	37.9

On voit qu'il y a encore perte d'HCl, même en distillant dans le vide. On constate, en effet, que ce corps fixe le brome.

On a trouvé en outre :

$$d_{19} = 1,1712 \qquad n^D_{46,2} = 1,4532$$

d'où :

$$R_m = 43.17 \qquad \text{(calculé } 42.758)$$

Le poids méléculaire, déterminé par cryoscopie dans le benzène a été trouvé égal à 179, la théorie étant 187.

Passage de l'éther-oxyde dichloré à l'acétal dichloré et vice versa.

1° Un mélange de 20 gr. d'éther-oxyde dichloré et de 12 gr. de chlorhydrine, protégé contre l'humidité par un tube à $CaCl^2$, est abandonné pendant 24 heures à la température ambiante, puis chauffé pendant 1 heure au bain-marie, avec réfrigérant ascendant. Il se dégage alors de l'HCl et le liquide noircit. On traite comme précédemment et on sépare, à la distillation dans le vide, une portion 40-50°, formée surtout de chlorhydrine, puis 7 gr. (27 0/0 de la théorie) d'acétal dichloré bouillant à 106-108° sous 17 mm. Il reste un abondant résidu goudronneux, ce qui indique qu'il eût sans doute mieux valu ne pas chauffer.

2° Pour passer de notre acétal dichloré à l'éther-oxyde dichloré correspondant, nous avons utilisé la méthode appliquée par Geuther et Bachmann (1) à l'acétal ordinaire avec un rendement de 20 0/0 seulement.

Un ballon bien sec contenant 40 gr. d'acétal dichloré est surmonté d'un tube en Y qui porte un réfrigérant ascendant et un ballon renversé raccordé par un tube de caoutchouc assez large. Ce second ballon contient 44 gr. de PCl^5 pulvérisé que l'on fait

(1) *Lieb. Ann.*, 1883, t. 218, p. 39.

tomber, peu à peu (en une heure), dans l'acétal. La réaction est très vive et oblige à refroidir.

Le produit formé a l'aspect d'une masse semi-liquide, colorée en brun. Nous avons essayé de le traiter d'après les indications des auteurs ci-dessus cités, c'est-à-dire en introduisant de l'eau bien froide dans le ballon, lui-même refroidi. Mais le dégagement de chaleur est suffisant pour provoquer l'hydrolyse complète de l'éther-oxyde dichloré. Nous n'avons pu isoler de cette opération que 5 gr. de liquide bouillant à 84-86°. Ce corps a les propriétés du chlorure d'éthylène et nous l'avons caractérisé en le décomposant, à l'ébullition, par $AlCl^3$, suivant les indications de Mouneyrat (1); il a donné de l'acide chlorhydrique et de l'acétylène.

Dans une nouvelle opération commencée comme précédemment, au lieu de traiter par l'eau, nous avons soumis immédiatement le magma brun à la distillation par chauffage au bain-marie, sous une pression de 17 mm. On recueille ainsi une quantité notable de produit entre 30 et 40°, puis 10 gr. entre 50 et 56° et il reste un résidu goudronneux.

La première fraction, rectifiée à la pression ordinaire, passe surtout entre 105 et 110° et possède tous les caractères de $POCl^3$. On voit que dans ce mode opératoire le chlorure d'éthylène trop volatil s'est complètement évaporé. La portion supérieure est identique à l'éther-oxyde dichloré déjà étudié; le rendement a été de 33 0/0.

En résumé, la condensation de l'éthanal (pris sous forme de paraldéhyde) avec la monochlordhyrine éthylénique et l'HCl sec donne l'oxyde d'éthyle α-β'-dichloré (65 0/0) accompagné d'une faible quantité d'acétal β'-β''-dichloréthylique. On peut, d'ailleurs, obtenir ce dernier corps en condensant le premier avec la monochlorhydrine du glycol et, inversement, repasser de l'acétal dichloré à l'éther-oxyde dichloré par action de PCl^5.

Il est vraisemblable que l'on pourra obtenir des homologues de ces deux corps en condensant d'autres aldéhydes avec la monochlorhydrine éthylénique, ou avec d'autres α-chlorhydrines. Il y aura lieu également d'étudier plus complètement la mobilité relative des deux atomes d'halogène et la possibilité de préparer, en partant des éthers-oxydes α-β'-dichlorés, des dérivés de la β-furazolidine (tétrahydro-β-furazol ou tétrahydro-oxazol).

Nous nous réservons cette étude.

(Laboratoire de Chimie Générale de l'Université de Lyon.)

(1) *Bull.*, 1898, p. 446.

N° 81. — Sur le dédoublement de l'acide phénoxypropionique et de l'acide orthonitrophénoxypropionique en leurs composants actifs, par E. FOURNEAU et G. SANDULESCO.

(28.7.1922).

Ayant eu l'occasion de préparer, en vue de recherches de chimiothérapie, des dérivés de l'acide phénoxyacétique et de l'acide phénoxypropionique, nous avons eu l'idée d'essayer le dédoublement de ce dernier acide et de ses dérivés nitrés, guidés surtout par les raisons suivantes :

1° La plupart des acides actifs connus naturels ou synthétiques possèdent soit des fonctions, soit des éléments accessoires (oxhydrile : acide phénylglycolique ; halogène : acide phényldibromopropionique) qui gênent beaucoup quand on veut les faire entrer en réaction ; les oxhydriles s'opposant par exemple à la préparation des chlorures d'acides ; les halogènes, dont la liaison avec le carbone est peu stable, se détachant sous l'influence des alcalis faibles, des amines, etc. ;

2° Les acides actifs de la série aromatique ne sont pas d'une préparation aisée, ce qui a toujours limité leur emploi ;

3° Il y a peu de travaux portant sur l'influence que des fonctions diverses exercent sur le pouvoir rotatoire des acides aromatiques. On ne connaît à dire vrai qu'une étude de Cohen et Penningtoo, consacrée à l'éther benzoïque du menthol et de ses dérivés nitrés (*Chem. Soc. Trans.*, t. **113**, p. 59-67).

Les auteurs constatent que l'introduction des fonctions nitrées augmente notablement le pouvoir rotatoire. Mais il ne s'agit pas ici, à proprement parler, du dédoublement d'un acide ou d'un éther nitré puisque les auteurs partent d'une substance qui possède déjà le pouvoir rotatoire ;

4° Par dessus tout nous désirions posséder en abondance un acide stable, facile à préparer, susceptible d'entrer dans des combinaisons à usages thérapeutiques (anesthésiques locaux, mydriatiques) — de façon à voir comment se comportent dans l'organisme des isomères actifs : ce genre de recherches étant jusqu'ici resté très limité ;

5° L'acide phénoxypropionique et surtout ses dérivés nitrés répondent à tous les desiderata ci-dessus. Ils sont faciles à préparer à l'état de grande pureté, ils cristallisent très bien, ils donnent aisément des chlorures d'acides, etc.

Pour dédoubler un acide en ses composants actifs, le moyen le plus simple et le plus usité consiste à séparer par cristallisations successives les sels droits et gauches que peuvent former ces acides avec des alcaloïdes appropriés.

Dans la pratique on rencontre des difficultés parfois insurmontables : ou bien les sels d'alcaloïdes ne cristallisent pas, ou bien, quand ils cristallisent, la séparation des isomères ne se fait pas. Le dédoublement d'une base par un acide actif offre des difficultés du même ordre.

Après que nous eûmes mis en œuvre (pour l'acide phénoxypropionique) la plupart des alcaloïdes connus: quinine, brucine, strychnine, cinchonine, quinidine, cinchonidine, morphine, nous nous sommes trouvés fort peu avancés : tous les sels étaient incristallisables ou beaucoup trop solubles. Nous étions prêts à abandonner notre projet quand l'idée nous vint d'essayer la yohimbine dont l'emploi, à notre connaissance, n'avait jamais été envisagé (à cause du prix élevé sans doute). Le résultat fut tout à fait remarquable. Si l'on chauffe avec une quantité suffisante d'alcool à 10 0/0 l'acide phénoxypropionique et la yohimbine en quantités moléculaires, la dissolution se fait facilement ; on laisse refroidir et après quelques instants le sel de l'acide droit et de la yohimbine se sépare presque quantitativement. Il suffit d'une cristallisation pour l'avoir pur et l'acide qu'on en retire possède son pouvoir rotatoire maximum.

Il est certain que dans beaucoup de cas où l'on n'a pas pu réaliser ce dédoublement d'un racémique, ou simplement, quand on veut une amorce (acide phénylglycolique, par exemple), la yohimbine peut rendre de grands services (1).

L'acide phénoxypropionique et ses trois dérivés ont été préparés et décrits par Bischoff (*D. ch. G.*, t. **33**, p. 925 et 1593.

Nous avons suivi exactement les indications qu'il a données.

Dédoublement de l'acide phénoxypropionique.

$$C^6H^5\text{-}O\text{-}\underset{\underset{CH^3}{|}}{CH}\text{-}CO^2H$$

On dissout 39gr,0 de chlorhydrate de yohimbine (2) dans 2000 cc. d'eau chaude. On précipite la base par de l'ammoniaque, on

(1) Le chlorhydrate de yohimbine très pur provenait des Établissements Poulenc Frères.

(2) Nous publierons dans un prochain mémoire les détails relatifs à un dédoublement de l'acide phénylglycolique par la yohimbine.

l'essore et après l'avoir bien lavée on la verse sans la sécher dans un grand matras contenant 1500 cc. d'eau et 350 cc. d'alcool à 90°. On ajoute à ce mélange 16gr,60 d'acide phénoxypropionique et on porte le liquide à l'ébullition. Tout se dissout.

Après *quelques minutes* de repos, on voit apparaître des aiguilles dans le liquide et bientôt ce dernier est envahi par une abondante cristallisation en choux-fleur. On abandonne 3 jours à la glacière, on essore, on lave à l'eau et on obtient, après dessiccation à l'étuve à 50°, 21 gr. de produit sec. (Rendement théorique 26gr,05), On procède ensuite à une cristallisation.

1° Sel de yohimbine sec, 20; eau, 1500 cc.; alcool, 130; rendement, 11.80.

On met l'acide en liberté par NaOH (28 cc. par 11gr,80 d'acide). On essore la yohimbine, on rend le liquide filtré acide par HCl et on extrait l'acide phénoxypropionique avec de l'éther. L'acide est recristallisé dans 150 cc. d'eau. Belles aiguilles de 3 à 5 cm. de longueur.

Produit brut $\alpha = +1°,10$; tube de 15 cm., sol. dans alcool absolu (2 p. 200). T 21°.

$$(\alpha)_D = +36°,60$$

Première cristallisation : subst., 0,30 ; alcool abs., 25 ; T 21°.

$\alpha = +0,58$ tube de 20 cm.

Deuxième cristallisation : subst., 0,30; alcool abs., 25°, T 21°.

$\alpha = 0,58$ tube de 20 cm.

$$(\alpha)_D = \frac{0,94 \times 100}{2 \times 1,20} = +39°,3$$

On voit donc que l'acide est presque pur d'emblée.

Dédoublement de l'acide 1.2-nitrophénoxypropionique.

L'acide racémique préparé par Bischoff (*Loc. cit.*) fond à 157°.

Il est facile de le dédoubler par la yohimbine, mais la cinchonine peut également servir et, à cause de son prix peu élevé, nous l'avons préférée.

On prend :

Cinchonine cristallisée (de l'alcool).....	58gr,80
Acide *o*-nitrophénoxypropionique.....	42gr,2
Eau.....	5200 cc.
Alcool absolu.....	720 cc.

Porter à l'ébullition pour dissoudre, filtrer, abandonner un jour à la température ordinaire et 2 jours à la glacière.

Il se sépare 45 gr. de sel bien cristallisé qu'on fait recristalliser deux fois en suivant.

Première cristallisation : sel, 40 ; alcool à 10 0/0, 2200 cc. ; 24 heures à T 0° ; 2 jours à la glacière ; rendement, 32 gr.

La deuxième cristallisation est faite en suivant exactement les mêmes indications.

D'un échantillon de chacun des sels obtenus, on sépare l'acide par trituration avec de l'ammoniaque. On filtre pour séparer la cinchonine. On acidule la liqueur filtrée et on fait recristalliser l'acide qui se sépare (pour 2,65 d'acide, 60 cc. d'eau). Parfois l'acide se précipite huileux ; il faut prendre la précaution d'amorcer de temps en temps au cours du refroidissement.

1° Acide du sel brut :

$(\alpha) = 2°,34$; sol. à 0,8 0/0 dans l'alcool absolu ; tube 20 cm. ; T 21°.

$$(\alpha)_D = 160°$$

2° Acide de sel cristallisé une fois :

$(\alpha) = 2°,40$; tube de 20 cm., T 21° ; 0,8 0/0 dans l'alcool absolu ;

$$(\alpha)_D = + 166°,25$$

3° Acide du sel recristallisé deux fois $(\alpha)_D = + 166.25$.

Par conséquent, une seule cristallisation du sel de cinchonine suffit pour donner l'acide pur. Il y a peu de dédoublement d'acides qui se fasse dans des conditions meilleures. Il faut noter que les cristallisations successives de l'acide (et non du sel) restent sans effet sur le pouvoir rotatoire et ce dernier ne dépasse pas 160.

Séparation de l'acide gauche. — Dans les eaux-mères du sel de l'acide droit se trouve le sel de l'acide gauche. On traite ces eaux-mères par l'ammoniaque pour séparer la cinchonine. Le filtrat, rendu légèrement acide par HCl, est évaporé dans le vide. L'acide qui se sépare en majeure partie, est extrait à l'éther et recristallisé une fois dans l'eau : il dévie fortement à gauche.

$\alpha = - 1°,34$; tube de 15 cm., sol. à 0,8 0/0 dans l'alcool absolu, T 21°.

$$(\alpha)_D = \frac{1,56 \times 100}{1,5 \times 0,8} = - 130°$$

Si on fait recristalliser plusieurs fois l'acide, son pouvoir tend à diminuer, sans doute parce qu'il s'enrichit en racémique moins soluble. Après une recristallisation on note $(\alpha)_D = - 116°,6$; après une troisième $(\alpha)_D = - 110°,8$.

Pour avoir l'acide pur il faut donc le combiner de nouveau avec un alcaloïde approprié. Nous avons essayé la yohimbine et la cinchonine qui toutes deux conduisent au résultat cherché.

1° Acide, 6,09 (de pouvoir rotatoire, 131.25) ; yohimbine, 10.210 ; eau, 600 ; alcool, 120 ; rendement, 10 gr.

Libérer l'acide : $\alpha = -2°,38$, tube de 20 cm. ; T 21° ; sol. à 0,80 0/0 dans l'alcool absolu.

$$(\alpha)_D = -164°,37$$

Après recristallisation du sel de yohimbine.

$$(\alpha)_D = -166°,00$$

2° Quand on passe par le sel de cinchonine, il n'est pas nécessaire de séparer l'acide des eaux-mères de cristallisation du sel de l'acide droit, puis de le recombiner à l'alcaloïde. On évapore ces eaux-mères à petit volume. Le résidu pâteux est repris par de l'alcool à 10 0/0 chaud.

Par refroidissement le sel de cinchonine cristallise. L'acide est isolé ; $\alpha = -2°,24$; tube 20 cm., T 21° ; sol. à 0.08 0/0 dans l'alcool absolu :

$$(\alpha)_D = -150°$$

Deuxième cristallisation du sel :

Acide : $\alpha = -2°,40$; tube 20 cm. ; T 21° ; sol. à 0,08 0/0 dans l'alcool absolu :

$$(\alpha)_D = 166°,25$$

L'acide gauche est donc tout à fait pur.

Points de fusion des acides phénoxypropionique et o-nitrophénoxypropionique :

L'acide *o*-nitrophénoxypropionique fond à 157°.

L'acide droit et l'acide gauche fondent à 111-112°.

En général le racémique fond plus bas que ses isomères ; ici c'est le contraire, aussi le point de fusion des acides actifs s'abaisse au fur et à mesure qu'on les purifie.

Si on mélange au mortier parties égales de l'acide droit et de l'acide gauche, même en l'absence d'eau, on reproduit le racémique. Un pareil mélange, en effet, projeté à la surface d'un bain de mercure, ne fond pas avant 156-157°.

On a les mêmes résultats avec l'acide non nitré. L'acide phénoxypropionique racémique fond à 115°. L'acide droit à 87°, l'acide gauche à 87°.

On pouvait penser que les acides actifs formaient des hydrates, mais l'analyse montre qu'il n'en est rien.

Nous avons essayé le dédoublement de l'acide *o*-nitrophénoxypropionique par d'autres alcaloïdes que la yohimbine et la cinchonine. Avec la strychnine, à la condition d'avoir une amorce, on a un très bon dédoublement et on obtient l'acide droit. La brucine, sans doute à cause du peu de différence de solubilité entre les sels, ne permit pas le dédoublement. Avec la cinchonidine, nous n'avons pas eu de séparation de sel cristallisé.

Nous nous proposons d'étendre ces recherches aux acides nitrés para et méta obtenus synthétiquement en partant des nitrophénols. Quand nous aurons les constantes des trois isomères nous pourrons aborder l'étude de la nitration des acides phénoxypropioniques droit et gauche et surtout de leurs éthers; l'éther phénoxypropionique donnant quantitativement un dérivé dinitré.

Laboratoire de chimie thérapeutique de l'Institut Pasteur.

N° 82. — Recherches sur l'éther phénylpyruvique (*suite*) (1); par MM. A. GAULT et R. WEICK.

(2.5.1922)

III. — Étude chimique des éthers phénylpyruviques isomères.

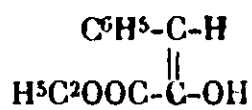
L'étude chimique des trois éthers isomères sera exposée dans l'ordre suivant:

A. Réactions de différenciation.

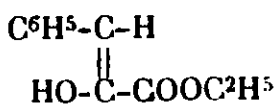
B. Réactions communes.

A. — *Réactions de différenciation des trois éthers phénylpyruviques.*

I. *Formes énoliques.* — L'éther phénylpyruvique existe sous deux formes énoliques; la première, solide, fond à 52° (forme α), la deuxième, liquide, bout à 152° sous 15 mm. (forme β). A ces deux formes, dont la solution alcoolique est colorée en vert par le perchlorure de fer, nous avons été conduits à assigner les formules suivantes conformément aux résultats dont l'exposé forme l'objet de ce chapitre :



forme *cis*.



forme *trans*.

Au cours de nos recherches, nous n'avons pas trouvé de réaction qui nous permit de distinguer la forme *cis* de la forme *trans*.

(1) Voir ce *Bulletin*, p. 867.

Toutes les réactions que noua décrirons ont été effectuées sur les deux formes α et β; elles nous ont fourni dans tous les cas des résultats identiques.

La liaison céto-énolique : Réactions d'addition des éthers α et β.

Action du brome. — Bromuration à température ordinaire. — Éther phénylpyruvique monobromé : $C^6H^5-\overset{H}{\underset{Br}{C}}-\underset{O}{C}-COOC^2H^5$.

Bromuration en milieu sulfocarbonique. — Dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, on introduit 25 gr. d'éther α ou β et 25 gr. de sulfure de carbone. Par le réfrigérant on ajoute par petites portions une molécule de brome (20gr,4) dissous dans 25 gr. de sulfure de carbone. La première goutte de brome est décolorée instantanément et cette décoloration instantanée se manifeste jusqu'à ce que l'on ait introduit environ la moitié du brome. A partir de ce moment, la décoloration se fait plus lentement. Pendant toule la durée de la réaction, on observe un fort dégagement d'acide bromhydrique. Dès que la coloration du brome persiste pendant quelques minutes, on termine la réaction en chauffant pendant cinq minutes le mélange au bain-marie à l'ébullition; la plus grande partie de l'acide bromhydrique dissous dans le solvant se dégage en même temps. Après refroidissement, on lave la solution sulfocarbonique à l'eau jusqu'à disparition de la réaction acide, puis, pour éliminer le brome, avec une solution saturée d'hyposulfite de sodium; on lave de nouveau à l'eau, sèche sur le sulfate de sodium et obtient par évaporation une huile brune visqueuse — 25 gr. brut — que l'on purifie par distillation dans le vide.

Au début passent, sous 15 mm. de pression, des vapeurs brunes non condensables qui attaquent le liège. C'est de l'acide bromhydrique qui provient d'une légère décomposition. Mais ensuite le produit distille sans décomposition à la température de 170° sous 15 mm. Ce distillat (32 gr.) renferme encore de l'acide bromhydrique. On le purifie par une deuxième distillation. Entre 182° et 184°,5 sous 20 mm. passent 28gr,5; 2 gr. passent entre 185° et 190°; résidu 1gr,5. L'huile ainsi purifiée est jaunâtre, assez mobile et douée d'une odeur caractéristique. Elle ne donne pas de coloration avec le perchlorure de fer. Conservée pendant trois mois dans un flacon de verre blanc, la coloration vire au brun; il se manifeste en même temps une légère décomposition du produit.

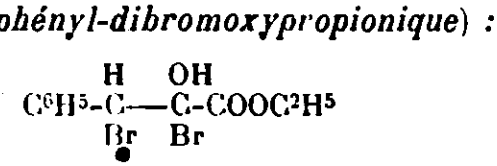
Dosages de C et H. — Subst., 0gr,2184; CO^2, 0gr,3901; H^2O, 0gr,0927; C 0/0, 48.70; H 0/0, 4.75. — Calculé pour éther phénylpyruvique monobromé $C^{11}H^{11}O^3Br$ M = 271; C 0/0, 48.79; H 0/0, 4.09.

Dosage du Br. — Subst., 0gr,2502, 0gr,9380; AgBr, 0gr,1689, 0gr,6370; Br 0/0. 28.73, 28.90. — Calculé pour Br 0/0, 29.49.

Bromuration en milieu acétique et benzénique. — La bromuration effectuée en milieu acétique et benzénique dans les mêmes conditions de température et de concentration nous a toujours conduit, à partir des éthers α et β, au même produit monobromé.

Bien que la décoloration du brome dans la réaction que nous venons de décrire soit momentanée, il serait cependant possible que l'éther monobromé ainsi obtenu se formât également à partir de la forme cétonique de l'éther phénylpyruvique par substitution d'un atome d'hydrogène voisin du groupe carbonyle. Pour nous rendre compte de la marche de la réaction, nous avons effectué la bromuration des éthers α et β à la température de — 15°.

Bromuration à — 15°. — Éther phénylpyruvique dibromé (Éther phényl-dibromoxypropionique) :



4gr,1 de brome (1 mol.) sont ajoutés goutte à goutte à 5 gr. d'éther α ou β (1 mol.) dissous dans 5 gr. de sulfure de carbone. Le tout est refroidi à — 15°. On prévient toute élévation de température au cours de la réaction en opérant très lentement. La décoloration du brome est instantanée tant qu'une demi-molécule n'a pas été introduite. A ce moment, la décoloration se fait plus lentement et la réaction se poursuit dans les mêmes conditions qu'à la température ordinaire. On observe en même temps une cristallisation progressive et, peu de temps après, la solution s'est complètement prise en masse.

Pendant toute la durée de la réaction, il ne se manifeste aucun dégagement d'acide bromhydrique et l'absorption du brome est intégrale. Quand la coloration du brome a complètement disparu, on évapore le sulfure de carbone à la trompe en évitant toute élévation de température. On obtient ainsi un produit cristallisé jaunâtre. On lave les cristaux à l'éther de pétrole (E. 40° à 60°), dans lequel ils sont pratiquement insolubles, par décantations répétées et en ne dépassant pas la température de — 15°. Les cristaux deviennent complètement blancs. On les essore dans un appareil fermé pour prévenir toute hydratation. L'air aspiré par la trompe

est séché au moyen d'un flacon laveur contenant de l'acide sulfurique concentré, puis refroidi par passage à travers une spirale de verre maintenue à — 15° par un bain réfrigérant. Il est indispensable, pour parvenir à isoler le produit, de travailler le plus rapidement possible en évitant toute trace d'humidité et en fixant la température pendant tontes les opérations à — 15°.

Le produit blanc ainsi obtenu est instable à l'air à la température ordinaire. Il dégage spontanément de l'acide bromhydrique en se transformant intégralement en éther phénylpyruvique monobromé que nous avons identifié par sa phénylhydrazone. Si, par contre, on l'enferme en vase clos, il devient rapidement stable sous la pression de l'acide bromhydrique dégagé au début. Ua échantillon a pu être ainsi conservé pendant un an. Au début, il se produit une légère décomposition. Mais, au-dessous d'une petite couche liquide, formée par l'éther monobromé, le produit est resté solide pendant tout ce temps.

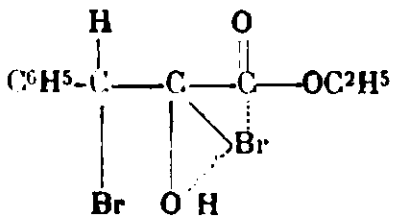
En raison de l'extrême instabilité de ce composé à l'air, il ne nous a pas été possible d'en effectuer une analyse complète. Nous nous sommes contentés de faire uu dosage du brome par titrage. En opérant le plus rapidement possible et en évitant toutes les pertes, ce dosage nous a fourni un résultat suffisamment probant.

Dosage du brome. — Éther dibromé : 2gr,3618 ; KOH N/1, 15 cc. — Titration HCl N/1 : 2cc,1. — Potasse neutralisée : 2cc,9. — Poids du brome correspondant 0gr,3020. — Br 0/0, 43.70. — Calculé pour éther phénylpyruvique dibromé : $C^{11}H^{12}O^3Br^2$, M = 352 ; Br 0/0, 45.75.

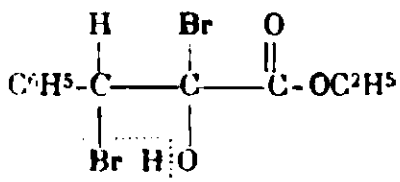
Nous avons attribué à ce composé la formule d'un éther oxyphénylpropionique dibromé : $C^6H^5-\underset{Br}{CH}-\underset{Br}{COH}-COOC^2H^5$.

C'est la première fois à notre connaissance, qu'il a été possible d'*isoler* le produit d'addition du brome à un énol.

La transformation de cet éther dibromé en éther phénylpyruvique monobromé peut être interprétée de deux façons. La molécule d'acide bromhydrique peut se dégager par élimination de l'hydrogène de l'oxhydrile soit avec le brome du même atome de carbone (I) soit avec le brome du carbone voisin (II) :

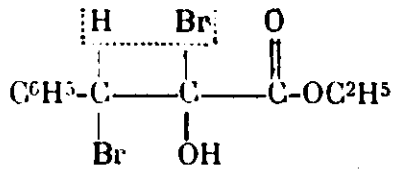


(I).



(II).

L'élimination de l'acide bromhydrique pourrait s'effectuer encore d'une troisième façon, peu vraisemblable d'ailleurs :

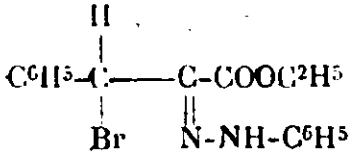


(III).

Dans le cas I, nous obtiendrons un éther phénylpyruvique monobromé dérivant de la forme cétonique; dans le cas II nous aurons un éther glycidique monobromé $C^6H^5C(H)(Br)-C(O)-COOC^2H^5$; dans le cas III, le brome et l'oxhydrile se trouveraient fixés aux deux atomes de carbone voisins d'une double liaison et ce produit se transformerait par migration intramoléculaire en conduisant au produit I.

Constitution de l'éther phénylpyruvique monobromé.

Action de la phénylhydrazine sur l'éther monobromé. — Action de 1 molécule. — Phénylhydrazone de l'éther phénylpyruvique monobromé :



6 gr. d'éther monobromé (1 mol.) sont mélangés avec 2gr,2 (1 mol.) de phénylhydrazine dans 3 gr. d'alcool 97 0/0. On modère la réaction en refroidissant dans l'eau glacée. Le mélange se prend rapidement en masse. Par essorage, on obtient 7gr,2 de la phénylhydrazone fondant entre 106° et 108° (décomposition). Le produit est soluble dans l'alcool à chaud, insoluble dans le chloroforme, dans l'éther de pétrole et dans l'acétone. Le produit, lavé trois fois à l'alcool à froid, a été analysé.

Dosage de N. — Subst., 0gr,1724 ; N = 11cc,9, 19° ; H = 749mm,4, 20°,5 ; N 0/0, 7.75. — Calculé pour $C^{17}H^{17}O^2N^2Br$: M = 361 ; N 0/0, 7.76.

Action de 2 molécules. — Cette réaction est plus complexe. Après addition de deux molécules de phénylhydrazine, on observe une cristallisation. Mais après peu de temps, un gaz se dégage et

en même temps les cristaux disparaissent. La réaction dans ces conditions n'a pas été poursuivie. Nous nous sommes seulement assurés qu'il y avait formation de bromhydrate de phénylhydrazine. (L'essai a été effectué sur 3 gr. de l'éther phénylpyruvique monobromé.)

Essais de caractérisation de l'oxhydrile énolique. — Acétylation des éthers phénylpyruviques bromés.

L'existence d'une phénylhydrazone de l'éther phénylpyruvique monobromé ne permet pas de conclure d'une façon certaine à la présence d'un groupe carbonyle dans ce produit, les éthers phénylpyruvique α et β, auxquels nous attribuons une formule énolique, donnant eux aussi naissance à une phénylhydrazone identique à celle de la forme cétonique γ.

Dans ces conditions, il convenait de vérifier que l'éther monobromé n'engendre pas cette réaction avec une molécule de phénylhydrazine à la suite d'une transformation préalable de la forme énolique en forme cétonique, cette transformation pouvant s'effectuer, comme dans le cas des éthers α, β et γ et sous l'influence de la phénylhydrazine même, par migration d'un atome d'hydrogène voisin au groupe carbonyle.

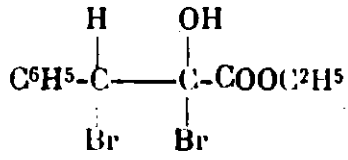
Nous avons donc étudié l'action des chlorures et des anhydrides d'acides sur les éthers di- et monobromés.

Action du chlorure d'acétyle sur l'éther dibromé. — Après avoir préparé 5 gr. de l'éther phénylpyruvique dibromé de la façon indiquée, nous avons dissous le produit dans le sulfure de carbone en maintenant la température à — 15°. Nous avons alors ajouté une molécule de chlorure d'acétyle. Après avoir abandonné pendant 12 heures à la température de — 15°, nous avons versé le mélange sur de la glace et épuisé à l'éther. La solution éthérée a été lavée à l'eau jusqu'à disparition de la réaction acide des eaux de lavage puis séchée sur le sulfate de sodium anhydre et évaporée. Nous avons isolé exclusivement l'éther monobromé que nous avons identifié par sa phénylhydrazone : F. 107°. Le mélange avec la phénylhydrazone témoin a fourni le même point de fusion.

Au cours du traitement, l'éther phénylpyruvique dibromé, qui ne peut d'ailleurs exister qu'à la température du mélange réfrigérant (voir plus haut), s'est donc transformé en éther monobromé.

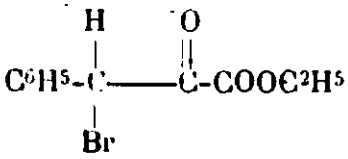
Il n'est pas surprenant que, dans les conditions où nous avons pu nous placer pour la préparation d'un dérivé à l'oxhydrile

énolique de l'éther dibromé, nous n'ayions pas obtenu de réaction positive. Il ne nous est cependant pas possible d'assigner à l'éther dibromé d'autre formule que la suivante :



Action de l'anhydride acétique sur l'éther monobromé. — On chauffe à l'ébullition pendant une heure un mélange de 5 gr. d'éther monobromé et de 1gr,9 d'anhydride acétique. On laisse refroidir et verse sur de la glace. On épuise à l'éther, lave à l'eau et sèche la solution éthérée. Par évaporation, on récupère 4gr,5 de l'éther monobromé, identifié par sa phénylhydrazone.

Nous sommes donc conduits à attribuer à l'éther monobromé la formule cétonique :

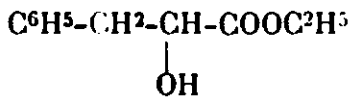


Action des hydracides sur les éthers α et β.

Acides chlorhydrique et bromhydrique. — La fixation des hydracides sur l'éther phénylpyruvique aurait dû nous conduire soit à des monohalohydrines soit, par éthérification simultanée, à des dihalohydrines. Mais comme nous l'avons déjà exposé, les acides chlorhydrique et bromhydrique exercent exclusivement une action isomérisante, ils transforment l'éther β en éther α (voir page 895).

Acide iodhydrique. — Ether β-phényllactique.

L'acide iodhydrique donne lieu à une hydrogénation intégrale en conduisant à l'éther β-phényllactique :



Findlay et Hickmans (1) ont préparé l'éther phényllactique par éthérification directe de l'acide correspondant en milieu alcoolique par un courant d'acide chlorhydrique, en maintenant le mélange

(1) *Soc.*, 1909, t. 95, p. 1004.

à l'ébullition pendant 9 à 10 heures. Curtius et Muller (1) l'ont obtenu, d'autre part, par décomposition de l'éther éthylique de l'éther β-phényl-β-diazopropionique $C^6H^5.CH^2.CN^2.CO^2C^2H^5$ dans le vide.

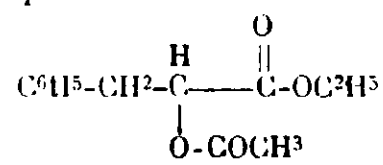
L'hydrogénation de l'éther phénypyruvique au moyen de l'acide iodhydrique gazeux fait de l'éther β-phényllactique une matière première aisément abordable.

On dissout 40 gr. d'éther β dans 40 gr. d'éther absolu. On refroidit le mélange à — 15° et on y fait passer en maintenant cette température un courant d'acide iodhydrique gazeux sec. La solution se colore pendant l'opération en brun noir, coloration due à la mise en liberté de l'iode. On continue à faire passer l'acide iodhydrique jusqu'à saturation. On lave alors la solution éthérée 4 fois à l'eau, puis on élimine l'iode par lavage avec une solution concentrée d'hyposulfite de sodium ; on lave de nouveau plusieurs fois à l'eau et l'on sèche la solution éthérée sur le sulfate de sodium anhydre. Par évaporation de l'éther, on obtient 41 gr. d'un liquide brun, que l'on purifie par distillation dans le vide. Sous 16 mm. de pression, 10 gr. passent jusqu'à 148°. Entre 148° et 152°, on recueille 26 gr. ; résidu dans le ballon 3 gr. La deuxième fraction a été rectifiée. Elle passe sous la même pression entre 148° et 152°. Le point d'ébullition correspond au point d'ébullition de l'éther β-phényllactique. En fait, nous avons transformé le produit obtenu, par saponification au moyen de la potasse caustique, en acide β-phényllactique fondant à 97°.

Dosages de C et H. — Subst., 0gr,1696; CO^2, 0gr,4250; H^2O,0gr, 1170; C 0/0, 68.54; H 0/0, 7.72. — Calculé pour $C^{11}H^{14}O^3$: M = 194; C 0/0, 68.08; H 0/0, 7.22.

Pour mettre en évidence l'oxhydrile de cet éther, nous avons étudié l'acétylation et la benzoylation de l'éther phényllactique.

Acétylation de l'éther phényllactique. — Ether β-phényl-O-acétyl-α-oxypropionique :



On chauffe pendant une heure à l'ébullition un mélange de 6 gr. d'éther phényllactique et de 30 gr. d'anhydride acétique. Après refroidissement, on verse le liquide dans un excès d'eau et on reprend l'huile qui se précipite par l'éther. On lave la solution

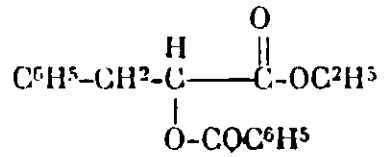
(1) *D. ch. G.*, 1904, t. 37, p. 1268.

éthérée abondamment à l'eau et on sèche ensuite sur le sulfate de sodium. L'huile incolore que l'on obtient par évaporation de l'éther (6 gr.) est distillée dans le vide. Sous 16 mm. de pression, 5 gr. passent entre 161° et 163°. La rectification dans le vide fournit un liquide fluorescent d'odeur agréable.

Dosages de C et H. — Subst., 0gr,2358; CO^2, 0gr,6200; H^2O, 0gr,1663; C 0/0, 66.12; H 0/0, 7.27. — Calculé pour $C^{18}H^{18}O^4$: M = 236; C 0/0, 66.10; H 0/0, 6.78.

Poids moléculaire. — Subst., 0gr,8046; acide acétique, 24gr,9750; Δ, 0°510; M = 246,36.

Benzoylation de l'éther phényllactique. — Ether β-phényl-O-benzoyl-α-oxypropionique :



5 gr. d'éther phényllactique sont chauffés à l'ébullition avec 3gr,6 (1 mol.) de chlorure de benzoyle, jusqu'à disparition de l'odeur de chlorure de benzoyle. Après refroidissement, on reprend à l'éther et lave la solution éthérée avec une solution d'ammoniac 10 0/0, à l'acide sulfurique 20 0/0 et enfin à l'eau. On sèche sur le sulfate de sodium et évapore l'éther. On obtient 4gr,5 d'une huile jaunâtre que l'on distille à pression réduite. Entre 225° et 226°, sous 15 mm., passent 4 gr. de l'éther β-phényl-O-benzoyl-α-oxypropionique; il est liquide, fluorescent, doué d'une odeur agréable.

Dosages de C et H. — Subst., 0gr,1992; CO^2, 0gr,5275; H^2O, 0gr,1137; C 0/0, 72.22; H 0/0, 6,38. — Calculé pour $C^{18}H^{16}O^4$: M = 298; C 0/0, 72.48; H 0/0, 6.04.

Poids moléculaire. — Subst., 0gr,8596; acide acétique, 24gr,8802; Δ, 0°,420 : M = 320,75.

Action du permanganate de potassium sur les éthers α et β.

Nous espérions en étudiant cette réaction obtenir des produits d'oxydation progressive de l'éther phénylpyruvique.

En solution aqueuse : En traitant 5 gr. d'éther β avec une solution de 2gr,8 de permanganate de potassium dans 280 gr. d'eau, nous avons observé une décoloration instantanée de cette solution. Après essorage de l'oxyde de manganèse précipité, nous avons isolé dans le filtrat incolore une huile à odeur prononcée de benzaldéhyde, dont la solution alcoolique est colorée en vert par le perchlorure de fer.

En solution acétonique : 5 gr. d'éther α ou β sont traités par une solution de 2gr,5 de permanganate de potassium dans l'acétone refroidie à l'aide de glace. Il se précipite du bioxyde de manganèse que l'on essore après disparition complète de la coloration violette du permanganate. Le filtrat acétonique est ensuite évaporé et abandonne 3gr,5 d'un liquide à odeur prononcée de benzaldéhyde. Par distillation dans le vide, nous avons effectivement obtenu comme distillat 2gr,5 de benzaldéhyde, que nous avons identifiée par le point de fusion de son dérivé ammoniacal. — Produit pur : F. 110° ; produit de la réaction : F. 108° ; mélange : F. 109°. — A la température de 152° sous 15 mm., nous avons recueilli environ 1 gr. d'éther phénylpyruvique inaltéré.

Nous avons donc pu constater que cet éther, dans les conditions où nous nous sommes placés, subit un dédoublement intégral à l'endroit de la double liaison.

L'oxhydrile énolique. — Action de l'acide chlorhydrique en milieu alcoolique.

Sur l'éther phénylpyruvique β : Nous avons voulu vérifier, en effectuant cette réaction, que les éthers phénylpyruviques énoliques ne donnent pas lieu à la cyclisation bimoléculaire mise en évidence par l'un de nous à propos de l'éther pyruvique lui-même qui précisément n'est connu que sous la forme cétonique (voir page 867).

15 gr. d'éther β sont dissous dans 30 gr. d'alcool absolu. Après avoir refroidi la solution à 0°, on fait passer pendant 4 heures, en maintenant cette température, un courant d'acide chlorhydrique gazeux sec. Après 48 heures de contact à température ordinaire, on verse la solution alcoolique sur un mélange de glace et de bicarbonate de sodium et on épuise le tout à l'éther. La solution éthérée lavée à l'eau, à l'acide sulfurique dilué, puis de nouveau à l'eau est séchée sur le sulfate de sodium anhydre. En évaporant l'éther dans le vide à température ordinaire, nous avons observé la précipitation de traces d'un produit solide que nous avons identifié avec l'éther α. Le résidu liquide a été distillé dans le vide avec une colonne Vigreux de 7 chicanes. Sous 13 mm. de pression, 1 gr. passe avant 149° ; le reste distille sans résidu à la température constante de 149°. Nous avons donc récupéré intégralement l'éther β.

Cet éther ne se cyclise donc pas sous l'influence des acides. Cette cyclisation ne s'effectue pas davantage à une température plus élevée (130° et 150°) en tube scellé.

Sur l'éther cyanophénylpyruvique : En partant non pas directement de l'éther phénylpyruvique mais de l'éther cyanophénylpyruvique et en le traitant par l'acide chlorhydrique nous avons recherché si cette cyclisation s'effectuerait plus facilement.

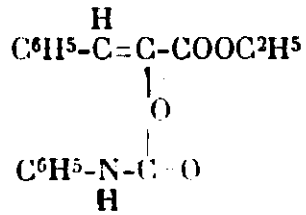
5 gr. d'éther cyanophénylpyruvique et 3gr,6 d'alcool absolu dans lequel sont dissous 1gr,37 d'acide chlorhydrique gazeux, sont chauffés en tube scellé pendant 2 heures à la température de 140°. En ouvrant le tube après refroidissement, nous avons observé une surpression. Le produit jaune solide qui s'est déposé au fond du tube fond à 210°. C'est l'imide phénylhydroxymaléique. En reprenant le mélange à l'éther, nous avons isolé un produit insoluble qui n'est autre que du chlorure d'ammonium (0gr,5). La solution éthérée a été épuisée avec une solution de bicarbonate de potassium, lavée à l'eau et à l'acide sulfurique 20 0/0, puis de nouveau à l'eau et enfin séchée sur le sulfate de sodium anhydre. Par évaporation de l'éther, nous avons obtenu, 0gr,8 d'une huile brune dont la solution alcoolique est colorée en vert par le perchlorure de fer et qui fournit, avec la phénylhydrazine, la phénylhydrazone de l'éther phénylpyruvique F : 89°. La solution bicarbonatée précipite par acidification l'imide phénylhydroxymaléique fondant à 213°.

En nous plaçant dans les mêmes conditions, mais en chauffant à 180° au lieu de 140° pendant une heure, nous avons obtenu des résultats identiques, ce que nous laissait d'ailleurs prévoir le mode de préparation même de l'éther phénylpyruvique.

Sur l'imide phénylhydroxymaléique : Enfin, nous avons essayé d'obtenir l'éther éthoxylé de la forme énolique, α-oxo-β-phényl-γ-benzylbutyrolactone-γ-carbonique (voir page 886) en partant de l'imide phénylhydroxymaléique elle-même. Après avoir chauffé dans le tube scellé une heure à 140° une molécule de ce corps avec 6 molécules d'alcool absolu additionnées de 1 molécule d'acide chlorhydrique gazeux, nous avons récupéré intégralement le produit initial.

Les formes énoliques de l'éther phénylpyruvique ne se prêtent donc pas à une lactonisation par l'acide chlorhydrique. Traitées par d'autres agents de lactonisation (sels alcalins, ammoniac, diéthylamine) elles se lactonisent au contraire avec la plus grande facilité (pages 1012 et suiv.).

Phénylauréthane de l'éther phénylpyruvique.



Un certain nombre d'auteurs ont eu recours à l'isocyanate de phényle pour la caractérisation de l'oxhydrile énolique. En mettant en contact l'éther phénylpyruvique avec ce réactif, nous avons espéré pouvoir prouver d'une façon simple la présence d'un groupe oxhydrile libre par la formation de phénylauréthane.

On abandonne à la température de 10° à 15° dans un tube scellé 4 gr. d'éther (1 mol.) et 2gr,8 d'isocyanate de phényle (1 mol.). Le mélange reste liquide au début, mais après 20 jours, il se prend en masse cristalline. En ouvrant le tube, nous n'avons plus observé qu'une légère odeur d'isocyanate de phényle. Par essorage, nous avons isolé 1gr,5 de la phénylauréthane de l'éther phénylpyruvique, produit blanc fondant à 128°. Après recristallisation dans l'alcool, elle fond à 128°,5. La solution alcoolique ne donne pas de coloration avec le perchlorure de fer.

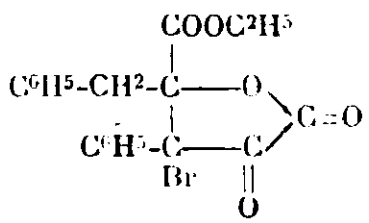
Quoique ayant répété l'essai de préparation de la phénylauréthane, nous n'avons réussi qu'une seule fois à l'isoler à l'état solide.

Dosage de N. — Subst., 0gr,4001 ; H 755mm,8, 17° ; 17cc,6, 16°,5 ; N 0/0, 5.05. — Calculé pour $C^{17}H^{17}O^4N$: M = 311 ; N 0/0, 4.50.

II. *La forme cétonique de l'éther phénylpyruvique. — Ether* γ

Comme nous l'avons signalé, la forme cétonique de l'éther phénylpyruvique est un produit solide fondant à 79°. Cette forme se distingue des deux formes énoliques isomères par le fait qu'elle ne donne en solution alcoolique aucune coloration avec le perchlorure de fer.

Action du brome sur l'éther γ. — *Ether* α-*oxo*-β-*phényl*-β-*bromo*-γ-*benzylbutyrolactone*-γ-*carbonique :*



On dissout 2gr,5 de l'éther γ (1 mol.) dans 5 gr. de sulfure de carbone. On ajoute 2gr,1 de brome (1 mol.). A la température ordinaire la réaction ne s'amorce pas. On chauffe le mélange au bain-marie à l'ébullition jusqu'à disparition complète de la coloration brune du brome. Il se dégage de l'acide bromhydrique. Après refroidissement, on ajoute de l'éther et on lave à l'eau. Au cours du lavage, il se précipite un corps blanc solide qu'on essore (2 gr.) et qu'on lave trois fois à l'alcool 97 0/0 dans lequel il est pratiquement insoluble. Le produit ainsi purifié fond à 152°; il est peu soluble dans le sulfure de carbone, dans l'alcool et dans l'éther.

Dosages de C et H. — Subst., 0gr,1874; CO^2, 0gr,3908; H^2O, 0gr,0792; C 0/0, 56.91; H 0/0, 4.73.

Dosage du Br (Carius). — Subst., 0gr,1842; AgBr, 0gr,0838; Br 0/0, 19.36. — Calculé pour $C^{20}H^{17}O^5Br$: M = 417: C 0/0, 57.53; H 0/0, 4.07; Br 0/0, 19.18.

Poids moléculaire. — Subst., 0gr,4950; benzène, 15gr,240; Δ, 0°385 : M = 430.27.

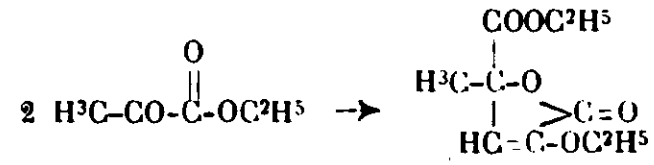
Dans cette réaction, l'éther se lactonise et la bromuration s'effectue en donnant naissance à l'éther α-oxo-β-phényl-γ-benzylbutyrolactone-γ-carbonique, qui est le produit intermédiaire de cette lactonisation. Cet éther lactonique a été préparé pour la première fois par R. Hemmerlé (1) par action d'une solution de bicarbonate de potassium sur l'éther phénylpyruvique à la température du bain-marie.

La bromuration directe de cet éther lactonique doit donc conduire au même produit que nous avons obtenu par bromuration de l'éther γ et nous l'avons effectivement vérifié.

Action du brome sur l'éther α-oxo-β-phényl-γ-benzylbutyrolactone-γ-carbonique. — Nous avons dissous 3gr,5 de cet éther lactonique dans le sulfure de carbone, dilué d'une petite quantité d'éther pour faciliter la dissolution. Nous avons ajouté 1gr,5 de brome (1 mol.) qui ne provoque aucune réaction à température ordinaire. On porte à l'ébullition au bain-marie jusqu'à disparition de la coloration du brome. Après refroidissement, on ajoute de l'éther et on lave à l'eau. L'éther lactonique bromé précipite et, après purification par lavage à l'alcool 97 0/0, fond à 152°. Le mélange avec l'éther lactonique bromé obtenu à partir de l'éther phénylpyruvique bromé fond an même point, ce qui prouve l'identité des deux composés.

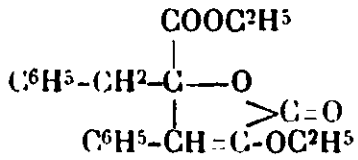
(1) *Thèse*, p. 29.

Action de l'acide chlorhydrique en milieu alcoolique sur l'éther γ. — L'un de nous, en saturant une solution alcoolique de pyruvate d'éthyle, composé qui n'est connu que sous la forme cétonique, par l'acide chlorhydrique gazeux, a préparé l'éther éthoxylé de la forme énolique de l'éther cétovalérolactonecarbonique (1) :

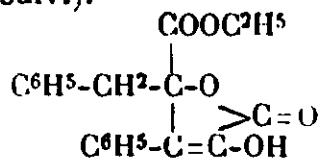


produit déjà obtenu par Genvresse (2) et Jong (3), sans que ces deux auteurs fussent parvenus à établir sa constitution réelle.

En appliquant cette réaction au phénylpyruvate d'éthyle, nous espérions obtenir un produit analogue : l'éther éthoxylé de la forme énolique de l'éther α-oxo-β-phényl-γ-benzylbutyrolactone-γ-carbonique :



Or nous n'avons pas obtenu le produit attendu, mais bien l'éther α-oxo-β-phényl-γ-benzylbutyrolactone-γ-carbonique lui-même (voir aussi p. 1012 et suiv.).



On ajoute à 8 gr. d'éther γ 30 gr. d'alcool absolu. L'éther ne se dissout pas complètement. On fait passer dans le mélange à la température ordinaire un courant assez rapide d'acide chlorhydrique gazeux et, dans ces conditions, l'éther se dissout peu à peu. Quand la solution est saturée d'acide chlorhydrique, on refroidit à l'aide de glace et on continue à faire passer le courant gazeux jusqu'à nouvelle saturation à cette température. On abandonne alors la solution limpide à la température ordinaire pendant 24 heures. On observe le dépôt d'un produit solide que l'on sépare par essorage; le produit est l'éther α-oxo-β-phényl-γ-benzylbutyrolactoue-γ-carbonique fondant à 140°. Dans le filtrat

(1) *C. R.*, 1912, t. 154, p. 439.
(2) *Bl.*, 1893, (3), t. 9, p. 377.
(3) *Bl.*, (3) t. 13, p. 476.

alcoolique nous avons isolé le même produit (6 gr. en tout). L'identification du produit a été effectuée par la détermination du point de fusion du mélange F. 140°.

Action de l'isocyanate de phényle sur l'éther γ. — L'éther phénylpyruvique γ, mis en contact avec l'isocyanate de phényle dans les mêmes conditions que l'éther β (voir page 1004), ne donne aucune réaction.

Association benzénique. — Nous rappelons ici que l'éther γ donne lieu en milieu benzénique à une association moléculaire qui le différencie très nettement des deux éthers énoliques (voir page 890).

B. *Réactions communes aux trois éthers phénylpyruviques.*

Nous décrirons sous ce titre les réactions qui ont fourni des résultats identiques pour les trois formes isomériques de l'éther phénylpyruvique.

Ethers sels à l'oxhydrile énolique. Action du chlorure d'acétyle. — Le chlorure d'acétyle à la température ordinaire ne réagit pas avec les éthers phénylpyruviques.

Action de l'anhydride acétique. Ethers α *et* β. — *Ether O-acétyloxycinnamique :*

$$C^6H^5\text{-}CH{=}C(\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH^3)\text{-}COOC^2H^5$$

Dans un ballon muni d'un réfrigérant surmonté d'un tube à chlorure de calcium, on introduit 5 gr. d'éther α ou β et 15 gr. d'anhydride acétique. On chauffe pendant une heure à l'ébullition. On laisse refroidir et on verse le mélange dans 80 cc. d'eau. Il se précipite une huile qui ne cristallise que très lentement. Sans attendre qu'elle se soit solidifiée, on la reprend à l'éther et on lave la solution éthérée à l'eau pour éliminer l'excès d'anhydride acétique. Après séchage et évaporation de la solution éthérée, on obtient un liquide visqueux jaunâtre qui, amorcé, se prend complètement en masse. Le produit solide blanc ainsi obtenu, recristallisé dans l'éther de pétrole (E. 40° à 60°), fond à 33°,5; en milieu alcoolique, il n'est pas coloré par le perchlorure de fer.

Dosages de C et H. — Subst., 0gr,4300; CO^2, 1gr,0572; H^2O, 0gr,2496; C 0/0, 67,05; H 0/0, 6,49. — Calculé pour $C^{13}H^{14}O^4$ M=234; C 0/0, 66,67; H 0/0, 5,98.

Ether γ. — En raison de l'action isomérisante de la chaleur sur l'éther γ (voir page 892), nous n'avons pas essayé de le mettre en réaction avec l'anhydride acétique.

Action du chlorure de benzoyle. Ethers α et β. — Ether O-benzoyloxycinnamique :

$$C^6H^5-CH=C-COOC^2H^5$$
$$\quad\quad\quad\quad\quad\quad |$$
$$\quad\quad\quad\quad\quad O-COC^6H^5$$

Cet éther s'obtient à partir du chlorure de benzoyle par la méthode classique.

On mélange 10 gr. de l'éther β (1 mol.) et 7gr,3 de chlorure de benzoyle (1 mol.). On ajoute une solution de 2gr,2 de soude caustique dans 8 gr. d'eau (1 mol.). Le mélange s'échauffe fortement et se prend complètement en masse. On laisse refroidir, essore et lave abondamment à plusieurs reprises le produit solide à l'eau distillée. On obtient ainsi un produit blanc qui, purifié par deux cristallisations dans l'alcool 97 0/0, se présente sous forme d'aiguilles fines qui fondent à 87° et dont la solution alcoolique n'est pas colorée par le perchlorure de fer.

Dosages de C et H. — Subst., 0gr,2904; CO^2, 0gr,7755; H^2O, 0gr,1448. C 0/0, 72,83; H 0/0, 5,58. — Calculé pour $C^{18}H^{16}O^4$ M=296; C 0/0, 72,97; H 0/0,5,40.

Poids moléculaire. — Subst. 1gr,0012; acide acétique: 23gr,956; Δ, 0,538°; M=309.

Ether γ. — On ajoute à 5 gr. d'éther γ (1 mol.) 3gr,8 de chlorure de benzoyle (1 mol.) puis, comme l'éther ne se dissout pas dans le chlorure, de l'éther ordinaire jusqu'à dissolution complète. On verse dans cette solution, par petites portions et en agitant, 10 gr. d'une solution de soude caustique 10 0/0. Après peu de temps, l'éther O-benzoyloxycinnamique se précipite. Poids du produit brut séparé par essorage 8 gr.; point de fusion après recristallisation dans l'alcool 87°. Nous avons prouvé l'identité de ce produit avec celui obtenu à partir de l'éther β par le point de fusion du mélange : F. 87°.

Si l'on admet pour l'éther phénylpyruvique γ la formule cétonique $C^6H^5—CH^2—CO—COOC^2H^5$, la formation de l'éther O-benzoyloxycinnamique ne peut être expliquée qu'en admettant une isomérisation de la forme cétonique en forme énolique sous l'action même des réactifs employés.

Nous avons essayé de vérifier cette hypothèse et nous avons constaté dans les essais suivants qu'il ne se produit aucune isomérisation sous l'action du chlorure de benzoyle *seul* ou de la solution de la soude caustique *seule*; cette isomérisation ne s'effectue que sous l'action combinée des deux réactifs.

Action du chlorure de benzoyle sur l'éther γ. — On ajoute à 2gr,5 d'éther γ (1 mol.) 1gr,9 de chlorure de benzoyle (1 mol.) et,

jusqu'à dissolution complète, de l'éther ordinaire. On abandonne la solution pendant 12 heures dans un vase bien bouché à la température du laboratoire. Pour éviter une isomérisation de l'éther γ sous l'action de la chaleur, nous avons évaporé l'éther par un courant d'anhydride carbonique sec. Nous avons récupéré l'éther γ solide inaltéré à côté du chlorure de benzoyle.

Action de la soude caustique (1 : 10) sur l'éther γ. — On agite une solution éthérée de l'éther γ pendant 10 minutes avec la quantité moléculaire de soude caustique en solution aqueuse 10 0/0. On décante et verse la couche aqueuse dans l'acide sulfurique 20 0/0 refroidi par de la glace. Le produit blanc solide qui se précipite fond à 197°; sa solution alcoolique n'est pas colorée par le perchlorure de fer. C'est l'acide diphénylpyruvique. Point de fusion du mélange avec l'acide diphénylpyruvique témoin : 197°.

Etude des éthers O-acétyl- et O-benzoyloxycinnamiques.

Action de la phénylhydrazine. — Ces deux éthers sont des dérivés immédiats des formes énoliques de l'éther phénylpyruvique. Ils ne doivent donc pas renfermer de groupes carbonyles. En fait la phénylhydrazine n'exerce aucune action sur ces deux produits.

Action du brome. — Ces deux éthers, par contre, doivent renfermer la double liaison céto-énolique primitive.

En les soumettant l'un et l'autre à l'action du brome, nous pouvions espérer obtenir des produits d'addition directe. L'indifférence qu'ils montrent vis-à-vis de ce réactif caractéristique de la double liaison est telle qu'aucun des essais que nous avons effectués, ne nous a fourni les produits de fixation attendus. Dans ces conditions, nous ne donnons qu'un résumé des expériences.

Nous avons fait réagir le brome sur ces éthers en solution sulfocarbonique ou acétique, soit à la température du laboratoire, soit à la température d'ébullition du solvant, soit en les exposan simultanément aux rayons ultra-violets d'une lampe à mercure. Nous avons tenté de déterminer la fixation en ajoutant le brome ou bien aux éthers solides ou bien aux éthers fondus. Dans aucun de ces essais nous n'avons pu observer de réaction d'addition: dans tous les cas, au contraire, le dégagement d'acide bromhydrique caractéristique de la substitution s'est manifesté dès le début. Le brome agit donc sur ces éthers non par addition mais bien par substitution et ne peut être employé comme critérium de l'existence de la double liaison.

L'étude des produits de substitution a été provisoirement laissée de côté.

Nous sommes parvenus cependant à mettre en évidence l'existence de la double liaison dans la molécule de ces éthers par les réactions suivantes.

Action du permanganate de potassium. — Lorsque l'on traite les éthers O-acétyl- et O-benzoyloxycinnamiques en solution alcoolique par une solution de permanganate de potassium 1 0/0, celle-ci se décolore instantanément.

Nous avons essayé de préparer un produit d'oxydation de l'éther O-benzoyloxycinnamique.

2 gr. de l'éther O-benzoyloxycinnamique et 150 gr. d'une solution de permanganate de potassium 1 0/0 sont agités pendant 4 heures à température ordinaire à l'agitateur mécanique. L'éther n'est attaqué que lentement. On chauffe alors pendant un quart d'heure à l'ébullition, laisse refroidir et essore. Sur le filtre, on retrouve à côté de l'hydroxyde de manganèse une certaine quantité de l'éther inaltéré. Dans le filtrat, dont la couleur violette prouve la présence de permanganate, on détruit ce dernier par le bisulfite de sodium. On épuise la solution décolorée à l'éther ordinaire, décante, lave avec une petite quantité d'eau, sèche et évapore l'éther. Le produit blanc résiduel a été identifié avec l'acide benzoïque.

Au lieu de fournir un produit d'oxydation directe, la molécule de l'éther O-benzoyloxycinnamique est donc complètement scindée à l'endroit de la double liaison :

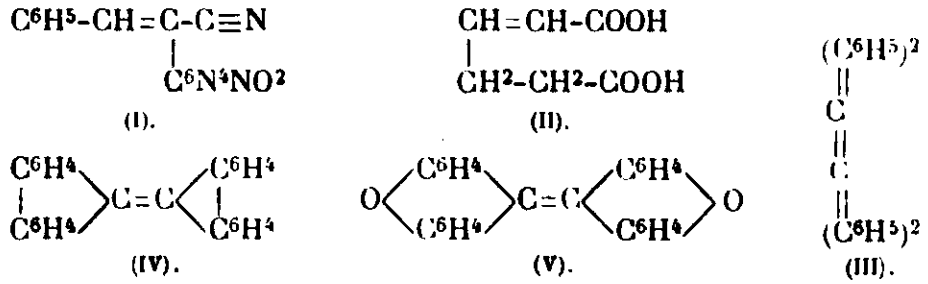
$$C^6H^5CH{=}C\text{-}COOC^2H^5$$
$$\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad O\text{-}CO\text{-}C^6H^5$$

Dans la littérature nous trouvons un certain nombre de cas où des composés renfermant une double liaison ne fournissent pas la réaction caractéristique de cette fonction, l'addition du brome; tous, par contre, décolorent instantanément une solution étendue de permanganate de potassium.

Les nitriles des acides *o*- et *p*-phénylnitrocinnamiques (I) ne fixent pas le brome (1), l'acide hydromuconique (II) ne réagit avec le brome que par substitution (2), au contraire de ce qui a lieu pour son diéther-sel. Le tétraphényléthylène (III) ne l'ad-

(1) *A.*, 1889, t. **250**, p. 157.
(2) *A.*, 1890, t. **256**, p. 21.

ditionne pas (1) et fournit un produit de réduction (2). Le dibiphénylène-éthylène (IV) et l'oxyde de tétraphénylène-éthylène (V) le fixent directement (3). De même l'acide fumarique (4) fournit une réaction positive, au contraire de l'acide diméthylfumarique qui ne donne pas lieu à cette addition (5).



Pour expliquer ces fixations négatives de brome sur des doubles liaisons, on admet que l'addition ne peut s'effectuer soit par suite d'empêchements stériques soit en raison de l'accumulation de groupes négatifs au voisinage de la double liaison. Cette dernière explication s'adapte particulièrement bien au cas des deux éthers acétyl- et benzoyloxycinnamiques.

Action de l'ammoniac. — Nous avons étudié l'action de l'ammoniac dans le but d'obtenir un produit de fixation directe de l'ammoniac sur la double liaison des deux éthers.

Nous avons chauffé pendant quatre heures à 130° en tube scellé 4 gr. d'éther O-benzoyloxycinnamique avec 5 gr. d'une solution alcoolique d'ammoniac, contenant 0gr,4 de gaz. Après refroidissement, nous avons évaporé l'alcool au bain-marie dans le vide. Le résidu est une masse visqueuse qui, broyée avec de l'éther, s'est transformée en produit solide blanc, insoluble dans ce dernier solvant. Après essorage et deux recristallisations successives dans le benzène, il fond à 119°, ce qui correspond au point de fusion de l'oxamide. Le mélange du corps et de l'oxamide témoin fond au même point.

Le filtrat a été séché; par évaporation, il abandonne une huile qui possède une forte odeur de benzoate d'éthyle.

L'ammoniac, dans ces conditions, ne fournit donc pas de produits d'addition, mais donne lieu à un dédoublement complet de l'éther O-benzoyloxycinnamique.

(1) *A.*, 1887, t. **296**, p. 231.
(2) *A.*, 1886, t. **235**, p. 233.
(3) *A.*, 1897, t. **296**. p. 231.
(4) *A.*, 1889, t. **304**, p. 171.
(5) H. MEYER, *Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen*, 3e édition, 1916, p. 502.

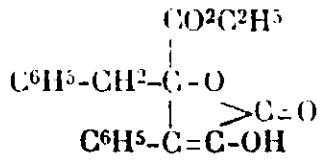
Action de la potasse caustique. — 0gr,9 d'éther O-acétyloxycinnamique sont chauffés au bain-marie avec 5 gr. de potasse caustique 50 0/0; l'éther se transforme en une huile brune qui se dissout peu à peu. Au moment de la dissolution complète, on verse le mélange dans l'acide sulfurique 20 0/0 mélangé de glace. Il se précipite un produit blanc solide qui n'est autre chose que l'acide phénylpyruvique (F. 157°).

En saponifiant dans les mêmes conditions l'éther O-benzoyloxycinnamique, nous avons obtenu les mêmes résultats avec la seule différence que la réaction est beaucoup plus lente, comme ou pouvait d'ailleurs s'y attendre.

Action de l'acide chlorhydrique. — Les deux éthers mis en contact pendant 15 jours avec l'acide chlorhydrique aqueux concentré à la température ordinaire n'ont subi aucune modification.

II. *Lactonisations.*

L'éther phénylpyruvique se lactonise sous l'action de différents agents de condensation en fournissant, soit l'éther éthylique de l'acide α-oxo-β-phényl-γ-benzylbutyrolactone-γ-carbonique, soit ses dérivés. L'éther lui-même a déjà été obtenu par R. Hemmerlé (1) qui est parti du phénylpyruvate d'éthyle (éther phénylpyruvique) et l'a traité par le bicarbonate de sodium. L'éther fond à 140°; il a la formule :



Sous l'influence de l'acide chlorhydrique gazeux en milieu alcoolique cette lactonisation ne s'effectue que pour l'éther γ (voir pages 1003 et 1006). Tous les autres agents de condensation que nous avons employés ont fourni pour les trois éthers phénylpyruviques des résultats identiques.

Action de l'acétate de sodium sur l'éther β. — Nous avons déjà signalé (pages 886 et 893) l'action lactonisante d'une solution d'acétate de sodium sur l'éther phénylpyruvique. Dans cette réaction le rendement en lactone atteint 66 0/0. Comme nous l'avons indiqué, on sépare le mélange pâteux en éther α et en une huile jaunâtre qui est précisément l'éther α-oxo-β-phényl-γ-benzylbutyrolactone-γ-carbonique brut. On ajoute au filtrat un grand

(1) *Thèse*, p. 29.

excès d'eau et on reprend à l'éther l'huile jaunâtre précipitée. On lave à l'eau et sèche sur le sulfate de sodium. Par évaporation, on obtient une huile qui se prend rapidement en masse; le produit solide fond au point exact de l'éther lactonique 140°. Nous l'avons identifié par la méthode du point de fusion des mélanges.

Action du carbonate de sodium sur l'éther β. — 20 gr. d'éther phénylpyruvique β sont agités pendant une heure avec 40 cc. d'une solution saturée de carbonate de sodium. Il se forme une émulsion. On reprend le tout à l'éther. On décante, lave à l'eau, à l'acide sulfurique 20 0/0, puis de nouveau à l'eau et on sèche. Par évaporation de l'éther, on obtient un liquide qui se prend rapidement en masse. Par acidification de la solution carbonatée, on isole encore une petite quantité du même produit. Le point de fusion 140° montre que nous avons encore affaire à l'éther lactonique. Le rendement est quantitatif.

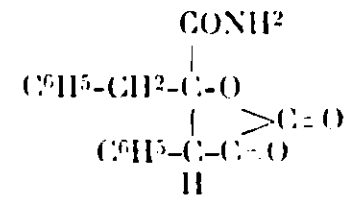
La même lactonisation s'effectue aussi par une solution très diluée du carbonate de potassium à condition de prolonger suffisamment la durée de réaction.

8 gr. d'éther β, agités pendant 10 heures avec 16 cc. d'une solution de carbonate de sodium 1 0/0, se transforment intégralement en le même éther lactonique.

Il est important de faire remarquer que cette action lactonisante du carbonate de sodium ne s'exerce que sur l'éther β non dilué par un solvant organique. Comme nous avons eu l'occasion de le montrer, la solution de carbonate de sodium agissant sur une solution éthérée de l'éther β l'isomérise en éther α (voir page 893).

Action de l'ammoniac. Ethers α *et* β. — L'ammoniac donne lieu à des réactions assez complexes et différant totalement suivant les conditions de l'expérience.

Action sur l'éther β *non dilué. Amide phényl-benzylbutyrolactone-carbonique* :



(III).

On fait passer à température ordinaire un courant d'ammoniac gazeux sec dans 3 gr. d'éther phénylpyruvique β. La réaction s'amorce immédiatement comme le prouve l'échauffement considérable qui se manifeste. Le liquide se prend rapidement en masse. On interrompt le courant d'ammoniac et lave le produit

solide, préalablement essoré, à l'éther absolu dans lequel il est insoluble. On l'isole finalement par reoristallisation dans l'alcool 97 0/0 sous forme de cristaux blancs fondant à 229°.

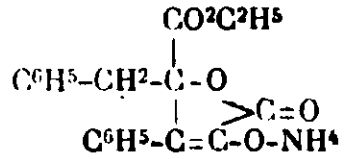
Dosage de N. — Subst., 0gr,2249; 0gr,3708; H=749mm,7; 748mm,1; T=21° et 20°. N: 8.4; 14cc,6 T=12° et 16°; N 0/0, 4,33; 4,48. — Calculé pour $C^{19}H^{19}O^4N$, M=309; N 0/0, 453.

Poids moléculaire. — Subst., 0gr,4276; acide acétique : 19gr,785; Δ, 0,295°, M=285,8.

Les résultats de l'analyse et le caractère neutre de ce composé conduisent à lui attribuer la constitution de l'amide phényl-benzyl-butyrolactone-carbonique.

Action sur les éthers α ou β dilués. — Sel d'ammonium de l'éther α-oxy-β-phényl-γ-benzylbutyrolactone-γ-carbonique :

(II).



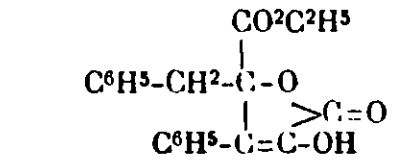
L'expérience effectuée à basse température ou à la température ordinaire fournit des résultats identiques. On obtient dans les deux cas un mélange de corps et non un corps unique.

On dissout 18 gr. d'éther β dans 100 gr. d'éther absolu. On refroidit à — 15°. On fait passer un courant d'ammoniac gazeux sec. Au bout d'une demi-heure, il se forme un précipité volumineux qu'on essore à — 15° (I). Dans le filtrat qu'on maintient à cette température, on fait passer de nouveau un courant assez rapide d'ammoniac. Après 20 minutes, un nouveau précipité s'est formé (Ia) que l'on essore. Dans le filtrat, toujours maintenu à la même température de — 15°, on continue à faire passer l'ammoniac. Le précipité qui se forme est essoré (II). Dans la solution filtrée, on chasse l'ammoniac et abandonne la solution éthérée pendant 12 heures à la température de 0°. Il se dépose un précipité que l'on essore (III). Par évaporation on obtient une huile visqueuse qui cristallise assez rapidement.

Les produits I et Ia sont identiques. Le précipité est très volumineux mais la quantité du produit que l'on isole finalement est très faible. Le corps n'est stable qu'à la température du mélange réfrigérant. Sous l'influence de la moindre élévation de la température, il se liquéfie en perdant de l'ammoniac. En raison de l'instabilité même de ce corps et des petites quantités que nous en avons obtenues, il ne nous a pas été possible jusqu'à présent de le soumettre à l'analyse.

Les produits II, III et IV sont des produits de cyclisation bimo-

léculaires. Le composé IV est l'éther α-oxo-β-phényl-γ-benzylbutyrolactone-γ-carbonique (IV) :



(IV)

fondant à 140°. Le produit III est l'amide de cet éther. C'est le même produit que nous avons obtenu par action de l'ammoniac sur l'éther non dilué. Le produit II fond entre 88° et 100° en perdant de l'ammoniac. Traité par l'acide chlorhydrique à la température ordinaire, il se transforme en éther lactonique (IV). Nous avons donc affaire au sel d'ammonium de la forme énolique de cet éther (IV). (Formule développée (II) voir plus haut.)

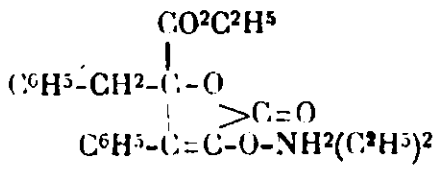
Action sous pression sur l'éther β. — Nous avons en outre essayé de préparer le sel d'ammonium de l'*amide* phényl-benzylbutyrolactone-carbonique. Dans ce but, nous avons modifié les conditions de réaction en faisant réagir l'ammoniac sous pression sur la solution éthérée de l'éther β à la température ordinaire. Au fur et à mesure que l'ammoniac est absorbé par la solution éthérée, il se précipite l'amide de l'éther lactonique qui fond à 228° et qui est peu soluble dans l'éther saturé d'ammoniac.

Il est curieux de constater que l'éther lactonique jouit de propriétés acides et fournit un sel d'ammonium alors que nous n'avons pas pu déterminer une réaction semblable avec l'amide. La nature du groupe extracyclique exerce donc une influence très nette sur la constitution et la réactivité chimique de la chaine cyclique.

Ether γ. — On dissout 6 gr. d'éther γ dans 35 gr. d'éther absolu. On fait passer un courant d'ammoniac. Au fur et à mesure que le gaz est absorbé, l'amide de l'éther α-oxo-β-phényl-γ-benzylbutyrolactone-γ-carbonique se précipite. On le sépare par essorage (3 gr.). De la solution éthérée on récupère 1 gr. L'identité du produit obtenu (F. 228°) a été démontrée par le point de fusion du mélange avec le produit obtenu à partir de l'éther β (F. 228°).

Action de la diéthylamine sur les éthers phénylpyruviques.

Ethers α *et* β. *Sel de diéthylamine de l'éther* α-*oxo*-β-*phényl*-γ-*benzylbutyrolactone*-γ-*carbonique :*



Les résultats obtenus à partir de la diéthylamine sont les mêmes qu'on la fasse réagir sur l'éther β, dilué ou non, à la température ordinaire ou à la température du mélange réfrigérant. Dans toutes les conditions où nous nous sommes placés, il s'est formé uniquement le sel de diéthylamine de l'éther α-oxo-β-phényl γ-benzylbutyrolactone-γ-carbonique.

8 gr. d'éther β sont dissous dans 40 gr. d'éther absolu. On ajoute 3 gr. de diéthylamine. Après 24 heures, on essore le précipité qui s'est formé. On obtient 8 gr. du sel de diéthylamine de l'éther lactonique qu'on lave à l'éther jusqu'à disparition de l'odeur de la diéthylamine. Le produit est blanc; il fond entre 130° et 138° en dégageant de la diéthylamine. Sous l'action de l'acide chlorhydrique à la température ordinaire, il se transforme en éther lactonique fondant à 140°. La solution chlorhydrique, traitée par la potasse caustique 50 0/0, met la diéthylamine en liberté.

Dosage de N. — Subst., 0gr,3094; 10cc,4; T=20°; H=752mm,8; T=20°: N 0/0, 3,77. Calculé pour $C^{24}H^{29}O^5N$, M=421; N 0/0, 3,40.

Ether γ. — La diéthylamine réagit sur l'éther γ d'une façon identique à celle que nous avons indiquée à propos de l'éther β. Nous avons obtenu uniquement le même sel de diéthylamine de l'éther lactonique.

Cette lactonisation des éthers phénylpyruviques sous l'action de l'ammoniac et de la diéthylamine n'a d'ailleurs rien de surprenant et c'est en effet une propriété générale des éthers α-cétoniques.

III. *Condensations.*

Acide diphénylpyruvique. Ethers α et β. — L'acide diphénylpyruvique (F. 194°) :

$$\begin{array}{c} C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}COH\text{-}COOH \\ | \\ C^6H^5\text{-}CH\text{-}CO\text{-}COOH \end{array}$$

a été préparé, pour la première fois, par R. Hemmerlé qui l'a obtenu tout d'abord à partir du phénylpyruvate de sodium, puis, avec des rendements meilleurs, à partir des éthers méthylique et éthylique de l'acide phénylpyruvique.

Nous avons appliqué sa méthode à notre éther β. Voici la façon dont nous avons procédé :

A 36 gr. d'éther phénylpyruvique β on ajoute peu à peu en refroidissant dans l'eau 55 gr. de potasse caustique 1:1. La masse devient brune. On chauffe au bain-marie pendant 5 minutes

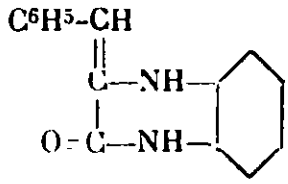
à 25°. On verse dans l'eau, épuise à l'éther et, après décantation, on acidifie la solution aqueuse alcaline par l'acide sulfurique 20 0/0. Il se précipite un produit jaunâtre que l'on essore; on le reprend à l'éther et épuise la solution éthérée avec une solution saturée de bicarbonate de potassium qui dissout la presque totalité du produit. On décante et on la précipite par l'acide sulfurique. On obtient un corps jaunâtre fondant à 190° qui, en solution alcoolique, donne une faible coloration verte avec le perchlorure de fer. On le purifie par deux ou trois lavages au chloroforme dans lequel l'acide diphénylpyruvique est insoluble; l'acide ainsi purifié ne donne plus de coloration avec le perchlorure de fer et fond à 197°. (R. Hemmerlé indique 194°).

Dosages de C et H. — Subst., 0gr,2297; CO^2, 0gr,5468; H^2O, 0gr,0887; C 0/0, 65.46; H 0/0, 4.35. — Calculé pour $C^{16}H^{16}O^6$: M = 328; C 0/0, 65.85, H 0/0, 4.87.

Poids moléculaire. — Subst., 0gr,8260; acide acétique, 29gr,864; Δ, 0,329°; M = 327.

Ether γ. — Comme nous l'avons indiqué (page 1009) l'éther γ, sous l'action d'une solution de soude caustique 10 0/0, se transforme lui aussi eu acide diphénylpyruvique.

NN'-dihydro-α-benzylidènequinoxalone :



L'éther phénylpyruvique β se combine à l'orthophénylènediamine comme tous les composés dicarbonylés en fournissant une quinoxaline, la NN'-dihydro-α-benzylidènequinoxalone.

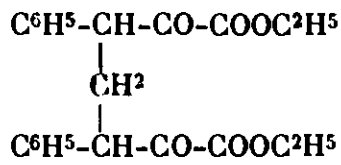
Une molécule d'éther β et une molécule d'orthophénylènediamine sont mélangées à la température ordinaire. L'orthophénylènediamine se dissout et, peu de temps après, la benzylidènequinoxalone se précipite sous forme de cristaux blancs jaunâtres; nous l'avons purifiée par deux cristallisations dans l'alcool 97 0/0. Son point de fusion est de 210°.

Dosages de C et H. — Subst., 0gr,1712; CO^2, 0gr,4768; H^2O, 0gr0862; C 0/0, 75,96; H 0/0, 5.63.

Dosage de N. — Subst.. 0gr,1759 et 0gr1727; H = 751 et 725mm,5; T = 17°; N = 17cc,0 T = 14° et 17cc,2 T = 16°; N 0/0, 11.15 et 11.29. — Calculé pour $C^{15}H^{12}ON^2$: M = 236; C 0/0, 76.27; H 0/0, 5.09; N 0/0, 11.86.

Dans cette réaction se forme encore un deuxième corps. La quantité obtenue a été trop faible pour en effectuer une analyse.

Ether αα'-dicéto-ββ'-diphénylpimélique :



Knœvenagel (1) a condensé les éthers β-cétoniques avec les aldéhydes en employant comme agent de condensation de petites quantités d'amines primaires et secondaires et spécialement la pipéridine et la diéthylamine. E.-E. Blaise et H. Gault, en appliquant la même réaction à l'éther oxalacétique et aux aldéhydes acycliques (2), ont obtenu des tétraéthers alcoylidènebisoxalacétiques. En adaptant cette méthode à l'éther phénylpyruvique qui renferme un groupe acide en position β par rapport au carbonyle, nous avons pu préparer en le faisant réagir sur la formaldéhyde l'éther αα'-dicéto-ββ'-diphénylpimélique.

A 30 gr. d'éther β (2 mol.), on ajoute 5gr,8 d'une solution 40 0/0 de formaldéhyde (1 mol.). On refroidit le mélange dans la glace et on introduit par portions 5 à 7 gouttes de diéthylamine à intervalles de deux à trois minutes. On abandonne pendant quatre jours à la température du laboratoire et on chauffe ensuite 3 heures au bain-marie pour terminer la réaction. On laisse refroidir; on reprend à l'éther, lave deux fois à l'eau acidulée pour éliminer la diéthylamine, puis à l'eau ; on sèche enfin sur le sulfate de sodium et évapore l'éther. On obtient un produit sirupeux très visqueux, jaunâtre qui, même après six mois, n'a pas cristallisé. La solution alcoolique de ce produit ne fournit pas de coloration avec le perchlorure de fer. L'éther dicétodiphénylpimélique n'est pas distillable et nous ne sommes pas parvenus jusqu'à présent à le purifier suffisamment pour en effectuer l'analyse.

Action de la phénylhydrazine sur l'éther αα'-dicéto-ββ'-ββ'diphénylpimélique. — En faisant réagir la phénylhydrazine sur ce corps nous avons cependant réussi à fixer sa constitution d'une manière à peu près certaine.

2 gr. du produit de condensation sont dissous dans une petite quantité d'alcool 97 0/0. On ajoute 1gr,3 de phénylhydrazine.

(1) *A.* 1894, t. 281, p. 104; 1895, t. 288, p. 323.
(2) *Bl.* 1907 (4), t. 1, p. 21, 40.

Après quelques minutes, le mélange cristallise. On essore et on obtient un solide blanc, fondant à 155° environ. En traitant ce corps par l'alcool 97 0/0 à chaud, nous avons isolé deux produits : l'un, peu soluble, est blanc et fond à 181°. L'autre, par contre, est très soluble dans l'alcool; on le précipite de cette solution en ajoutant de l'eau. Il est blanc et fond à 162°.

Monophénylhydrazone de l'éther αα'-dicéto-ββ'-diphénylpimélique. — Le produit (F. 161°) d'action de la phénylhydrazine sur l'éther αα'-dicéto-ββ'-diphénylpimélique est vraisemblablement la monophénylhydrazone correspondant à cet éther. Nous n'avons cependant pu parvenir à la préparer à l'état de pureté absolue :

Dosage de N. — Subst., $0^{gr},3450$; $N = 19^{cc},1$; $T = 17,5°$; $H = 748^{mm},1$ $T = 16°,5$; N 0/0, 5.66. — Calculé pour $C^{29}H^{30}O^{5}N^{2}$: M = 486 ; N 0/0 6.75.

Diphénylhydrazone de l'éther αα'-dicéto-ββ'-diphénylpimélique. — Le produit (F. 181°) d'action de la phénylhydrazine sur l'éther αα'-dicéto-ββ-diphénylpimélique est très probablement la diphénylhydrazone correspondant à cet éther.

Dosage de N. — Subst., $0^{gr},2401$; $N = 19^{cc},5$; $H = 775^{mm},4$; $T = 15°,1$; N 0/0, 9,11. — Calculé pour $C^{35}H^{36}O^{4}N^{4}$: M = 576 ; N 0/0, 9,72.

Conclusions. — Le mode de préparation de l'éther d'une part et l'existence de deux phénylhydrazones correspondant à cet éther d'autre part nous permettent de considérer la constitution de l'éther αα'-dicéto-ββ-diphénylpimélique comme établie d'une manière presque certaine.

Nous nous réservons de poursuivre et de compléter cette étude.

IV. — Influence de la nature des radicaux substituants de l'éther pyruvique

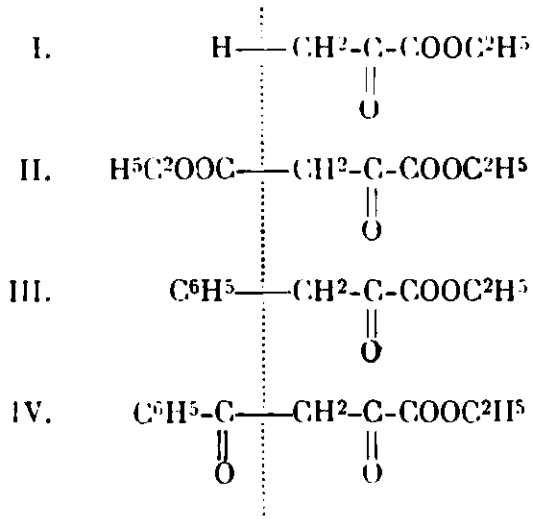
L'éther pyruvique (I) n'est connu que sous une seule forme, la forme cétonique.

En ce qui concerne l'éther oxalacétique (II), composé β-cétonique que l'on peut considérer comme un éther pyruvique substitué par un radical acide, toute une série de recherches nombreuses ont établi qu'il était susceptible d'exister sous différentes formes (1).

Nous venons de démontrer dans les chapitres précédents que l'éther phénylpyruvique (III) existe lui aussi sous trois formes tautomériques et nous avons ainsi pu mettre une fois de plus en

(1) *D. ch. G.*, 1886, t. 19, p. 3225; 1887, t. 20, p. 3392 ; 1891, t. 24, p. 3416; 1892, t. 25, p. 2448 ; 1912, t. 45, p. 2848, 2860; *J. pr.* 1894 (2), t. 50, p. 177.

évidence l'influence que le caractère acide du noyau benzénique exerce sur les propriétés de la molécule dans laquelle il se trouve contenu.



Dans ce même ordre d'idées, il était intéressant de vérifier d'une part si les éthers résultant de l'introduction dans l'éther pyruvique d'un radical acide différent des groupes C^6H^5 et $-COOC^2H^5$ donnaient également lieu à cette formation d'isomères et dans ce but nous avons étudié les propriétés de l'éther benzoylpyruvique (IV).

D'autre part, nous avons voulu déterminer jusqu'à quel point la substitution du noyau benzénique de l'éther phénylpyruvique influençait la production d'isomères. Dans ce but, nous avons essayé de préparer un éther phénylpyruvique nitré.

I. *Ether benzoylpyruvique.*

Action de la chaleur. Distillation. — En distillant $7^{gr},5$ d'éther benzoylpyruvique sous pression réduite à la vitesse de une goutte par seconde, nous avons constaté pendant la durée de l'opération une légère décomposition. Sous 25 mm. nous avons séparé les fractions suivantes :

	gr
189° à 195°	2,6
195° à 202°	1,6
202°	2,2
résidu résineux	1,0

Toutes les fractions cristallisent en peu de temps. Le produit solide fond à 36°. Nous l'avons soumis dans les mêmes conditions à une nouvelle distillation. Sous 19 mm. le produit passe entre 196° et 197° (résidu $0^{gr},5$). Amorcé avec de l'éther benzoylpyruvique

non distillé, le distillat cristallise complètement et fond à 36°. Mélange avec le produit non distillé : F. 36°.

Action de l'acétate de sodium. A la température ordinaire. — On agite à la température ordinaire pendant 2 h. 1/2 un mélange d'une solution de 3 gr. d'éther benzoylpyruvique dans 6 gr. d'éther ordinaire avec 6 gr. d'une solution saturée d'acétate de sodium. Après décantation et évaporation du solvant, nous avons récupéré l'éther benzoylpyruvique inaltéré.

A la température du bain-marie. — On chauffe au bain-marie 2 gr. d'éther benzoylpyruvique avec 6 gr. d'une solution saturée d'acétate de sodium à la température de 50° à 60°. L'éther fond et se transforme, après quelque temps, en un produit vert solide, insoluble dans l'éther, mais qui se dissout dans ce solvant après traitement à l'acide sulfurique 20 0/0. Par évaporation de l'éther au bain-marie, nous avons récupéré 2 gr. de l'éther benzoylpyruvique non transformé. F. 36°, mélange avec témoin F. 36°.

Conclusions. — Ces essais ne nous ont pas permis de démontrer l'existence de plusieurs isomères de l'éther benzoylpyruvique. Le nombre d'essais que nous avons effectués, n'est cependant pas suffisant pour tirer des conclusions définitives à ce sujet.

H. *Ether nitrophénylpyruvique.*

Nitration directe. — Dans le but d'obtenir un éther phénylpyruvique nitré ou un produit pouvant servir comme point de départ pour sa préparation, nous avons essayé, en nous plaçant dans des conditions différentes, de nitrer directement soit l'éther cyanophénylpyruvique, soit l'imide phénylhydroxymaléique, soit l'éther phénylpyruvique lui-même.

Tous ces essais sont restés négatifs. Il semble, quel que soit le mode opératoire et sans que nous ayions d'ailleurs approfondi cette étude, que l'acide nitrique détruise partiellement la molécule de ces trois composés.

Condensation du paranitrocyanure de benzyle avec l'oxalate d'éthyle. — En raison de l'insolubilité du paranitrocyanure de benzyle dans l'éther, la condensation avec l'oxalate d'éthyle sous l'influence de l'éthylate de sodium ne peut être effectuée en milieu éthéré. Nous avons cherché à la réaliser en milieu alcoolique.

Dans un ballon muni d'un réfrigérant, le tout parfaitement sec, on dissout 10 gr. (1 mol.) de paranitrocyanure de benzyle dans 40 gr. d'alcool absolu bouillant. On ajoute en une portion et en maintenant à l'ébullition une solution de $1^{gr},4$ (1 mol.) de sodium dans 14 gr. d'alcool absolu. On maintient le mélange pendant

une demi-heure à l'ébullition. La coloration, rouge cerise au début, vire au bleu indigo. On retire le ballon du bain-marie et ajoute, sans laisser refroidir le mélange et par portions, 8 gr. (1 mol. 1/10) d'oxalate d'éthyle. La réaction, particulièrement violente, s'amorce immédiatement. Il se forme un précipité vert foncé. Après avoir avoir abandonné 5 heures à la température du laboratoire, on sépare par essorage 22 gr. (brut) d'un produit vert-noir qu'on broie avec de l'acide sulfurique 20 0/0 et qu'on lave à plusieurs reprises à l'eau. On obtient ainsi 9 gr. d'un produit brun-rouge. Il ne nous a pas été possible de faire recristalliser ce corps. Dans ces conditions, nous l'avons analysé après simple séchage sur l'acide sulfurique dans le vide.

Dosage de N. — Subst., 0gr,3423; N = 34cc,4, 17°; H = 762mm,5, 19°; N 0/0. 11.6. — Calculé pour l'éther cyanophénylpyruvique nitré $C^{12}H^{10}O^5N^2$: M = 262. N 0/0, 10.76.

La solution alcoolique de ce produit est colorée en brun-rouge. La coloration vire au vert foncé par addition de la moindre trace d'alcali.

En raison de la difficulté de préparation de ces dérivés, nous en avons abandonné provisoirement l'étude.

V. — Etude réfractométrique des éthers phénylpyruviques

En soumettant à l'étude réfractométrique les éthers phénylpyruviques isomères, nous avons réussi à distinguer d'une façon définitive la forme cétonique des deux formes énoliques.

Calcul des réfractions moléculaires théoriques des éthers phénylpyruviques (raie D). — Les modules atomiques sont tirés de : Roth et Eisenlohr, *Refractometrisches Hilfsbuch* (1911) :

Formes énoliques.

$$C^6H^5\text{-}\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{H}{C}}{=}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}OC^2H^5$$

C^6H^5 3 =	25,206
5 C	12,090
7 H	7,699
1 O'	1,525
1 O<	1,643
1 O''	2,211
⊢ =	11,733
Réfraction moléculaire des formes énoliques.	52,107

Forme cétonique.

$$C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}OC^2H^5$$

C^6H^5 3 ⊢ =	25,206
5 C	12,090
7 H	7,699
1 O<	1,643
2 O''	4,422
Réfraction moléculaire de la forme cétonique..	51,060

Détermination des réfractions moléculaires. — Nous avons déterminé les réfractions moléculaires en solution toluénique; la détermination directe des réfractions à la température du point de fusion de l'éther γ (79°) est impossible pour les éthers non dissous en raison de l'action isomérisante que la chaleur exerce sur l'éther γ.

Dispositions expérimentales. — Les solutions sont effectuées par pesée directe; nous les avons examinées immédiatement après préparation.

Les densités, prises avec des pycnomètres de $3^{cc},5$ environ, sont rapportées à 4° et au vide.

Les mesures optiques sont exécutées avec l'appareil de Féry.

La réfraction moléculaire est calculée au moyen de la formule de Lorentz-Lorenz :

Soient n, n' les indices, d, d' les densités de la solution et du dissolvant, p le poids des éthers dissous dans 100 gr. de solution, M le poids moléculaire, la réfraction moléculaire R est donnée par la relation :

$$R = M\left[\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}\cdot\frac{100}{p} - \frac{n'^2-1}{n'^2+2}\cdot\frac{1}{d'}\cdot\frac{100-p}{p}\right]$$

les mesures optiques et les déterminations de densité étant faites à la même température $t°$.

Nous avons effectué toutes les déterminations à la température de 20°.

Comme solvant nous avons employé le toluène que nous avons rectifié avec purification par le chlorure d'aluminium (1).

Densité et réfraction spécifique du toluène. — 1° $d_4^{20} = 0,8648$; 2° $d_4^{20} = 0,8645$; 3° $d_4^{20} = 0,8641$; (moyenne $d_4^{20} = 0,86447$)

Réfraction spécifique $N = 0,33740$.

P. Th. Muller (2) a trouvé dans les mêmes conditions : $d_4^{20} = 0,865566$; $N = 0,33757$.

Réfraction moléculaire des éthers phénylpyruviques. — Nous désignerons par :

$t°$ la température d'expérience;

M le poids moléculaire;

p le poids du corps dans 100 gr. de solution;

d_4^{20} la densité de la solution à 20° rapportée à l'eau à 4° et au vide;

n_D^{20} l'indice de réfraction de la solution pour la raie D déterminé à 20°;

(1) WEYL, *Les Méthodes de la chimie organique*, traduction de Cornubert, Paris, 1920, t. 1, p. 169.

(2) Communication privée.

N_D la réfraction spécifique du corps dissous pour la raie D ;

R_D la réfraction moléculaire pour la raie D;

C_D la réfraction moléculaire théorique calculée avec les modules.

Ether α. — L'oxydation de l'éther α à l'air s'effectue avec une vitesse telle, qu'il ne nous a pas été possible d'en effectuer l'étude réfractométrique.

Ether β. — Cet éther a été soumis à l'étude après trois rectifications successives (voir page 883).

t 20°
M 192,16

	p	$d^{20°}_{4°}$	n^{20}_D	N_D	R_D
1	10,2750	0,88510	1,49719	0,2723	52,32
2	10,7715	0,88595	1,49722	0,2727	52,40
3	10,7390	0,88587	1,49752	0,2742	52,69
4	10,6070	0,88550	1,49725	0,2731	52,48
5	11,2770	0,88670	1,49746	0,2726	52,38
6	11,4910	0,88740	1,49750	0,2734	52,53

R_D moyenne 52,468
C_D 52,107
$R_D - C_D + 0,361$

Ether γ. — Cet éther a été purifié d'après la méthode indiquée page 887.

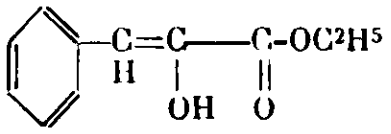
t 20°
M 192,16

	p	$d^{20°}_{4°}$	n^{20}_D	N_D	R_D
1	10,7920	0,8899	1,49810	0,2637	50,67
2	10,4090	0,8888	1,49835	0,2662	51.15
3	10,3580	0,8889	1,49820	0,2648	50.88

R_D moyenne 50,90
C_D 51,06
$R_D - C_D - 0,16$

Conclusions. — Les chiffres expérimentaux obtenus à partir de l'éther β dépassent en moyenne de 0,361 le chiffre théorique

calculé pour un éther phénylpyruvique énolique. Cette exaltation n'a rien de surprenant, car les doubles liaisons dans la forme énolique de l'éther phénylpyruvique forment un système conjugué :



L'éther β est donc réellement un énol.

L'éther α nous a fourni dans toutes les réactions chimiques auxquelles nous l'avons soumis les mêmes résultats que l'éther β; nous rappelons qu'il donne en particulier avec le brome des produits d'addition identiques et que sa solution alcoolique est colorée en vert par le perchlorure de fer. Nous sommes donc conduits à le considérer comme répondant lui aussi à la constitution d'un énol et la seule hypothèse que nous puissions adopter, c'est d'admettre que l'isomérie des deux formes est une isomérie géométrique (voir page 896).

Auquel de ces deux étbers devons-nous attribuer respectivement la forme *cis* et la forme *trans*, aucun des résultats obtenus dans le cours de ce travail ne nous permet de l'affirmer jusqu'à présent.

Les chiffres expérimentaux obtenus à partir de l'éther γ concordent d'une façon très nette avec le chiffre calculé pour la forme cétonique.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

I. — L'action de l'acide sulfurique sur l'éther cyanophénylpyruvique a été étudiée — à notre insu — par J. Bougault qui, en établissant une théorie pour la saponification de l'éther cyanophénylpyruvique et de la fonction nitrile en général, admet la formation intermédiaire de produits d'addition sulfoniques.

Nous avons nous-mêmes été conduits au cours de notre travail à donner une nouvelle interprétation de cette réaction. Nous avons en particulier mis en évidence l'influence importante de la dilution de l'acide sulfurique, étude qui nous a permis de fixer le mécanisme de la saponification sulfurique de l'éther cyanophénylpyruvique.

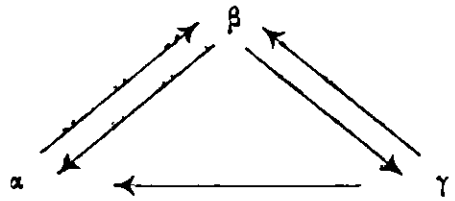
II. — Nous avons élaboré une méthode de préparation de l'éther phénylpyruvique qui permet de considérer ce produit comme une matière première très facilement abordable.

III. — Nous avons démontré l'existence de trois formes tautomériques de l'éther phénylpyruvique.

Nous avons donné pour chacune de ces trois formes un ou plusieurs modes de préparation.

IV. — Nous avons fait une étude approfondie des transformations réciproques des trois formes isomériques de l'éther phénylpyruvique sous l'influence de divers agents physiques et chimiques.

Nous avons pu, en particulier, réaliser les transformations suivantes :



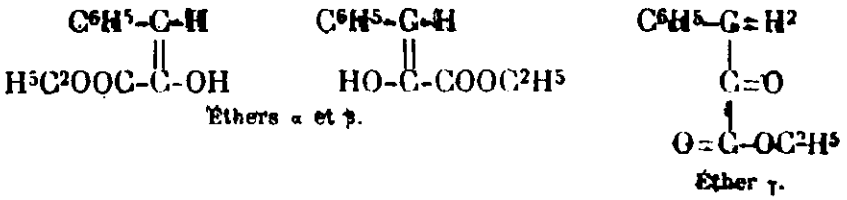
V. — L'étude chimique des éthers phénylpyruviques ne nous a pas permis d'établir d'une façon absolument certaine la constitution des trois formes isomériques. Cependant nous avons pu détacher quatre réactions fondamentales de différenciation des éthers α et β, d'une part, et de l'éther γ, d'autre part : coloration par le perchlorure de fer, dérivés bromés d'addition, phényluréthane et action de l'acide chlorhydrique.

Toutes les autres réactions que nous avons étudiées sont communes aux trois formes : éthers sels, lactonisation, condensation. Nous trouvons une explication de ce fait dans la facilité avec laquelle les trois éthers se transforment l'un dans l'autre.

VI. — L'étude réfractométrique, par contre, nous a permis de fixer définitivement la constitution des trois éthers phénylpyruviques.

Les éthers α et β sont les formes énoliques de l'éther phénylpyruvique : nous n'avons pu parvenir jusqu'à présent à distinguer la forme *cis* de la forme *trans*.

L'éther γ, par contre, est la forme tautomère cétonique de l'éther phénylpyruvique.



Éthers α et β.

Éther γ.

Travail effectué au laboratoire de chimie organique de l'Institut de chimie de l'Université de Strasbourg.

N° 83. — Nouvelle recherche dans la série de la pilocarpine. — I. Nitropilocarpine et nitroisopilocarpine; par MM. Max et Michel POLONOVSKI.

(28.7.1922.)

Dans un travail publié ici même, il y a 25 ans, l'un de nous (1) aborda le problème de la constitution de la pilocarpine, encore peu éclairci à cette époque. Par une étude comparative des sels et des principaux dérivés des alcaloïdes du Jaborandi, MM. Petit et Polonovski furent amenés à mettre en doute l'ancienne formule de Hardy et Calmels, qui avaient considéré la pilocarpine comme la bétaine d'un acide pyridino-lactique.

MM. Petit et Polonovski indiquèrent également alors l'existence, dans la plante, d'une nouvelle base, l'isopilocarpine (2), dont ils démontrèrent, les premiers, l'isomérie avec la pilocarpine, en réalisant *in vitro* la transformation facile de cette dernière en son isomère. Par les propriétés des acides pilocarpiques et isopilocarpiques, ils fixèrent, dans ce même mémoire, la nature anhydridique des deux oxygènes contenus dans ces alcaloïdes.

Dès cette époque, l'un de nous avait en mains les dérivés nitrés qui font l'objet de cette note et dont il avait de suite entrevu l'intérêt pour la connaissance de la constitution de la pilocarpine. En effet, comme nous le verrons, ces corps permettent de pénétrer plus avant dans la structure intime de cet alcaloïde grâce à la facile désintégration de la molécule, désintégration dont on peut suivre toutes les phases quantitativement et identifier les fragments obtenus.

Mais ces recherches, bien qu'avancées, avaient dû être interrompues sans que les premiers résultats en fussent publiés.

L'étude de la constitution de la pilocarpine fut reprise peu après, en Allemagne, par Pinner (3) et, en Angleterre, par Jowett (4) qui établirent la formule aujourd'hui adoptée.

Trois points servirent de base à ces savants pour la fixer :

1° L'existence d'un noyau glyoxalinique, *méthyl-imidazol* (I)

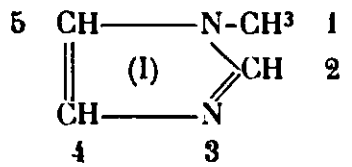
(1) Petit et Polonovski, *Bull. Soc. Chim.*, t. 17, p. 557 et 702.

(2) Qu'ils dénommèrent improprement pilocarpidine, appellation prêtant à confusion avec un dérivé déméthylé de la pilocarpine : la pilocarpine de Harnack.

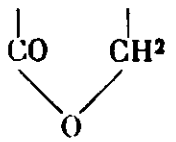
(3) Pinner, *Ch. G.*, t. 33, p. 1426 et 2363; t. 34, p. 728 et 2459; t. 35, p. 198 et 2449.

(4) Jowett, *Journ. of the Chem. Soc.*, t. 77, p. 856; t. 79, p. 587 et 1338; t. 83, p. 438.

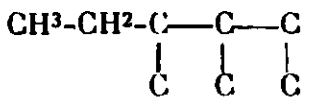
mis en évidence par les propriétés (Pinner) et surtout par la décomposition de la pilocarpine (et de l'isopilocarpine) au moyen de la chaux sodée (Jowett) :



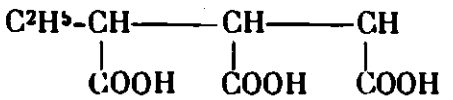
2° La présence d'un groupement *lactonique* :



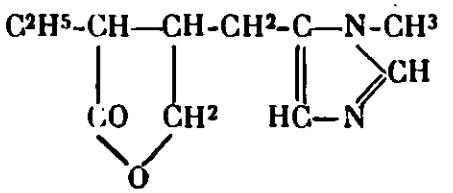
3° D'une *chaîne carbonée* aliphatique :



prouvée par l'oxydation finale de la pilocarpine (et de l'isopilocarpine) en acide α-éthyltricarballylique (Jowett) :

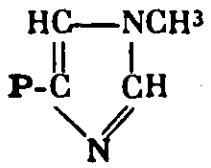


Pinner en déduisit que dans la pilocarpine $C^{11}H^{16}N^2O^2$, le noyau méthylimidazol était uni en 5 (ou en 4) à une chaine grasse lactonique — l'α-éthyl β-méthyl γ-butyrolactone — par le carbone du groupe méthyle. Si nous donnons pour la commodité de l'exposition le nom abrégé de pilopyle (P) au radical lié à la glyoxaline, la pilocarpine est donc le 1-méthyl-5-pilopylimidazol :



Il subsistait, cependant, dans cette formule quelques indéterminations : 1° la place du radical N-CH³ de l'imidazol par rapport au groupement P.; 2° toutes les positions stériques autour des 2 carbones asymétriques. Ces diverses possibilités ont été pour Pinner et pour Jowett le point de départ de deux conceptions différentes sur la nature de l'isomérie de la pilocarpine et de l'isopilocarpine. Nous reviendrons dans une note ultérieure sur la discussion générale de l'isomérie des deux alcaloïdes, et provisoi-

rement nous admettrons pour la pilocarpine comme pour l'isopilocarpine la même formule développée de Pinner et Jowett :



sauf en ce qui concerne la position du groupement pilopyle par rapport au noyau imidazol que nous placerons en 4 pour des raisons que nous développerons plus loin.

C'est surtout en vue d'éclaircir la question de l'isomérie que nous avons repris nos recherches sur ces alcaloïdes.

En effet, la pilocarpine et l'isopilocarpine donnent deux séries parallèles de sels et de dérivés, et il était intéressant de pousser les dégradations et les substitutions dans chacune des séries, jusqu'à ce qu'on tombât sur un dérivé commun. On pourrait mettre ainsi en évidence le chaînon qui est cause de l'isomérie, après, toutefois, s'être assuré qu'une transposition n'avait pas eu lieu au cours même des opérations.

Nous commencerons tout d'abord par l'étude des dérivés nitrés restée inédite.

Nitropilocarpine $C^{11}H^{15}N^{2}O^{2}(NO^{2})$.

La nitration de la pilocarpine ne peut s'effectuer par l'action directe de l'acide nitrique seul sur la base. Lorsqu'on fait agir $NO^{3}H$ à chaud sur la pilocarpine, la solution prend, à la longue, une coloration jaunâtre, mais la majeure partie de l'alcaloïde reste inaltérée.

On arrive, par contre, à une nitration presque complète en employant un détour susceptible de généralisation dans nombre de cas analogues.

Nous avons pour cela fait agir $SO^{4}H^{2}$ sur le nitrate de pilocarpine en poudre.

En l'absence d'eau, $NO^{3}H$ déplacé par $SO^{4}H^{2}$, nitre la base, sans oxydation, grâce à l'action déshydratante de l'acide sulfurique en excès.

On introduit par petites portions 10 gr. de nitrate de pilocarpine dans 60-70 gr. de $SO^{4}H^{2}$ concentré, maintenu à 0° par un mélange réfrigérant, en ayant soin d'agiter continuellement pour activer la dissolution du nitrate. La température du mélange ne doit pas s'élever au-dessus de 5°. La solution est ensuite abandonnée à elle-même pendant 48 h. puis lentement versée dans un litre d'eau glacée. Une partie de la nitropilocarpine précipite de

suite. On complète la précipitation en neutralisant la solution sulfurique par la lessive de soude, puis par CO^3Na^2 tout en laissant cependant la liqueur légèrement acide. Le précipité gélatineux est extrait à plusieurs reprises par du chloroforme. On dessèche la solution chloroformique sur CO^3K^2 et on distille. Le résidu est repris par l'alcool bouillant; par refroidissement la nitropilocarpine cristallise en aiguilles prismatiques, blanches, transparentes, très dures, fondant à 185-186°. Le rendement atteint 80 0/0. Les eaux-mères concentrées fournissent environ 15 0/0 d'un produit jaunâtre qui est un mélange de nitropilocarpine et de son isomère.

Ce corps est insoluble dans l'éther et dans la benzine, peu soluble dans l'alcool froid, très soluble dans $CHCl^3$. Il est presque insoluble dans l'eau à froid. A chaud, il s'y dissout très légèrement et on observe un phénomène très curieux; par refroidissement, la solution quoique excessivement diluée, se prend en une gelée opalescente et si compacte qu'on peut renverser le vase sans que rien ne coule.

De réaction neutre au tournesol, peu soluble dans les acides dilués à froid, la nitropilocarpine se dissout cependant dans les acides minéraux moyennement concentrés, en donnant des sels qu'une addition d'eau dissocie immédiatement, reprécipitant la nitropilocarpine sous forme d'un hydrogel; par évaporation de la solution chlorhydrique, on retrouve également la nitropilocarpine inaltérée. *L'introduction du groupe NO^2 a donc fait perdre à la pilocarpine son caractère basique.*

La nitropilocarpine est insoluble dans les solutions de carbonates alcalins, mais elle se dissout lentement dans les alcalis dilués à froid, rapidement à chaud, en donnant des solutions incolores à réaction alcaline. Elle se comporte sous ce rapport comme la pilocarpine qui se délactonise par l'action des alcalis fixes.

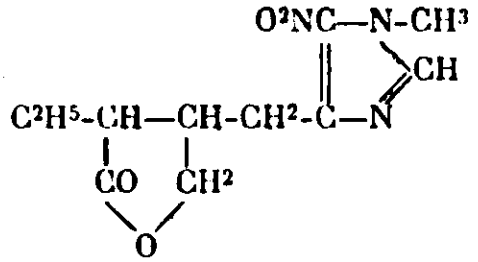
Le pouvoir rotatoire de la nitropilocarpine en :

Solution chloroformique à 5 0/0	$a_0 = +104°$
En solution dans l'alcool absolu (0gr,25 dans 20 cc.).....	66
— chlorhydrique dans l'alcool à 95°	50
— sulfurique (1 gr. dans 20 cc. H^2SO^4 dilué)...	40
— — alcoolique (1 gr. dans 20 cc. alcool + SO^4H^2).....	31

Analyse. — Substance desséchée à 110°, 0gr,2140; H^2O, 0gr,108; CO^2, 0gr,411. — Substance desséchée à 110°, 0gr,1829; N, 0gr,03043. — Calculé pour $C^{11}H^{16}N^2O^4$: H 0/0 5,93; C 0/0, 52,17; N 0/0 16,60. — Trouvé : H 0/0, 5,61; C 0/0, 52,29; N 0/0 16,64.

Nous avons donc bien un dérivé *mononitré* de la pilocarpine. Quant à la place du NO^2, nous verrons par l'étude de la dégradation de ce corps qu'elle n'est pas dans le radical pilopyle, mais bien dans l'imidazol.

Par analogie avec la glyoxaline qui donne un dérivé mononitré en 4 ou en 5 présentant dans ses propriétés physiques (caractères de solubilité) et chimiques (réduction, décomposition) de grandes similitudes avec notre produit, nous admettrons que NO^2 s'est fixé sur le carbone-5 voisin de $N\text{-}CH^3$:



La nitropilocarpine ne s'isomérise pas par la fusion. Chauffée, pendant une demi-heure, au-dessus de son point de fusion, elle reste complètement inaltérée. Elle est également très stable aux acides forts. Une chauffe de plusieurs heures en présence d'acide sulfurique dilué laisse également la nitropilocarpine inattaquée; la déviation de la solution $\alpha_D = +34$ reste constante et on peut isoler la nitropilocarpine fondant à 134°. Par contre les alcalis même dilués l'attaquent assez facilement en la délactonisant d'abord et en l'isomérisant ensuite, lentement, à chaud, en solution aqueuse et très rapidement à froid en solution alcoolique.

Acide nitropilocarpique $C^{11}H^{17}N^2O^3(NO^2)$.

La nitropilocarpine donne, comme nous venons de le dire, des sels avec les alcalis en se délactonisant.

Lorsqu'on traite la nitropilocarpine par une solution diluée d'un alcali fixe jusqu'à dissolution complète et qu'on acidule ensuite par un léger excès d'acide acétique, la solution reste limpide pendant quelques instants, mais en grattant la paroi du vase avec un agitateur il se produit un abondant précipité blanc, cristallin, d'acide nitropilocarpique libre.

Contrairement à l'acide pilocarpique, qui n'a pu être isolé sous forme cristallisé, cet acide se présente sous forme de petits cristaux blancs, peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'éther et le $CHCl^3$, solubles dans HCl à 20 0/0, solubles dans l'alcool chaud d'où on le recristallise. Il fond à 199°.

Ce composé, bien que neutre au tournesol, est un véritable *acide*;

il se dissout dans les solutions de carbonates alcalins. Cependant, par évaporation de ses solutions acides, il se relactonise en majeure partie. Chauffé au-dessus de son point de fusion entre 200 et 205° l'acide nitropilocarpique se relactonise également et l'on retrouve la nitropilocarpine fondant à 135°.

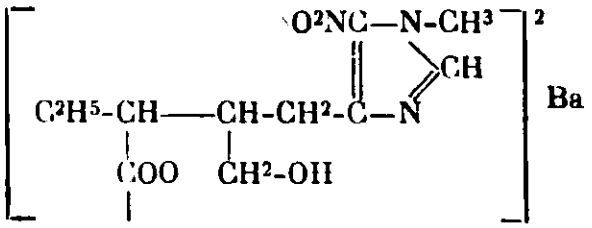
Son sel de soude a, en solution aqueuse, un pouvoir rotatoire dextrogyre $\alpha_D = +35°$ (rapporté à l'acide nitropilocarpique) et en solution dans l'alcool absolu $\alpha_D = +54°$.

Le sel barytique a été préparé de la façon suivante : la nitropilocarpine fut dissoute dans très peu d'eau de baryte à chaud; l'excès de $Ba(OH)^2$ fut éliminé par un courant de CO^2, la solution filtrée fut évaporée à siccité et le sel obtenu lavé à l'alcool.

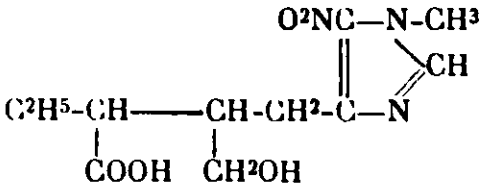
C'est une poudre blanche, soluble dans l'eau, presque insoluble dans l'alcool. Son pouvoir rotatoire en solution aqueuse (0gr,667 dans 20 cc. H^2O à 15° $\alpha_D = +1°,67$.) $\alpha_D = +23°$ correspondant exactement à $\alpha_D = +35°$ pour l'acide lui-même.

Analyse. — Sel de baryum desséché à 110°, 0gr,647; SO^4Ba, 0gr,220. — Calculé pour $(C^{11}H^{16}N^2O^5)^2Ba$: Ba 0/0, 20,24. — Trouvé : Ba 0/0, 20.

Nous pouvons donc assigner à ce sel la formule développée :



et à l'acide nitropilocarpique lui-même la formule :



Nitroisopilocarpine et dérivés.

En faisant agir l'acide sulfurique conc. sur le nitrate de l'isopilocarpine dans les mêmes conditions que celles que nous venons de décrire pour la pilocarpine, on obtient la nitroisopilocarpine, mais cette dernière, étant beaucoup plus soluble dans l'eau que son isomère, ne précipite pas lors de l'addition d'eau glacée et n'apparaît qu'après neutralisation de la solution sulfurique par la soude.

L'extraction par le chloroforme doit être répétée plusieurs fois.

La nitroisopilocarpine cristallise de l'alcool en petits prismes blancs fondant à 93-94°. Elle est également plus soluble dans l'alcool que son isomère. Son pouvoir rotatoire dans l'alcool absolu est de — 8° et dans le chloroforme — 14°. En solution sulfurique dilué $\alpha_D = 0$.

Comme la nitropilocarpine, elle est insoluble dans les carbonates alcalins, mais se dissout dans les alcalis en se délactonisant.

On peut obtenir la même nitroisopilocarpine par isomérisation de la nitropilocarpine au moyen de la potasse alcoolique, ou mieux encore par l'éthylate de sodium à froid. Nous reviendrons sur cette réaction dans une de nos prochaines notes.

Dosage d'azote. — Substance, 0gr,0161; N 0/0, 16,9. — Calculé pour $C^{11}H^{18}N^2O^2(NO^2)$: N 0/0, 16,6.

Traitée par les alcalis dilués, la nitroisopilocarpine se dissout en donnant des sels. Mais une addition d'acide acétique ne provoque ici aucun précipité, l'acide nitroisopilocarpique formé étant très soluble dans l'eau.

En concentrant la solution acidifiée, il se produit une relactonisation et on retrouve la nitroisopilocarpine fondant à 93°.

Le nitroisopilocarpate de soude dans l'alcool absolu a un pouvoir rotatoire de $\alpha_D = +47°$; dans l'eau $\alpha_D = +50°$.

Réduction de la nitropilocarpine.

La réduction des nitro 4 et 5 glyoxalines conduit, ordinairement, à une dislocation profonde du noyau (1) accompagné d'un départ d'une ou deux molécules de NH^3. La nitropilocarpine se comporte d'une façon analogue. Elle se réduit avec une très grande facilité, aussi bien en solution acide ($Zn + HCl$; poudre de zinc en solution acétique ou $SnCl^2 + HCl$) qu'en solution alcaline (amalgame de Na ou poudre de $Zn + NaOH$). La réaction est accompagnée d'un fort échauffement et on remarque à chaque addition de l'agent réducteur un jaunissement de la solution qui disparait aussitôt. Nous avons déterminé la quantité d'hydrogène utilisée pour la réduction de la nitropilocarpine à l'aide du dispositif décrit par l'un de nous (2) et nous avons trouvé qu'elle correspondait sensiblement à $3H^2$ pour 1 mol. de nitropilocarpine.

Nous avons, en outre, constaté après la réduction le départ d'une molécule de NH^3 que nous avons pu doser.

(1) Runge et Behrend, *Ann.*, t. **271**, p. 30; Fargher et Pyman, *Journ. Chem. Soc.*, t. **115**, p. 217-70; Fargher, *C. B.*, 1920, t. **1**, p. 456.

(2) Max Polonovski, *Bull. Soc. Chim.*, 1918, p. 357.

Nous devons cependant ajouter que jusqu'à présent nous ne sommes pas parvenus à isoler le produit principal de la réduction sous forme de composé cristallisé. La dislocation de la molécule paraît assez profonde.

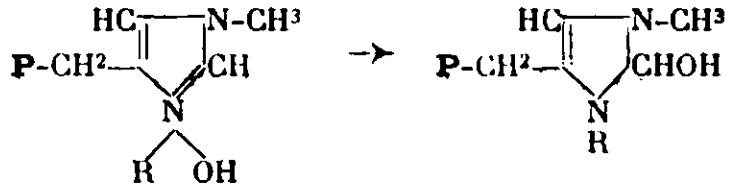
Nous continuons cette étude et espérons y revenir prochainement.

Dégradation de la nitropilocarpine.

La pilocarpine est très résistante aux alcalis. On peut la faire bouillir pendant des heures avec de la lessive de soude ou avec une solution concentrée de baryte, sans qu'il s'ensuive un départ notable de bases volatiles. Mais cette stabilité est profondément ébranlée dès qu'on introduit dans la molécule un élément ou groupement électronégatif.

Cette particularité est, d'ailleurs, commune à tous les composés renfermant un noyau glyoxalinique : imidazol, benzimidazol et thioimidazol (1). C'est même cette manière de se comporter qui a permis à Pinner de reconnaître, dans la pilocarpine, la présence d'un complexe glyoxalinique (2). Ainsi les dérivés bromés de la pilocarpine ou de l'isopilocarpine obtenus par l'action de l'eau de brome sur ces bases sont facilement attaquables par les alcalis à chaud, qui libèrent presque la totalité de NH^3 et CH^3NH^2 avec formation simultanée d'un acide en C^8, l'acide homopilopique $C^8H^{12}O^4$.

Pinner et Kohlhammer observèrent que les sels ammoniums se dégradaient assez facilement par l'action des alcalis à chaud. Cette désintégration est probablement précédée d'une migration de l'oxhydrile de l'azote au carbone voisin du noyau, avec formation d'un imidazolinol :



qui se décomposerait immédiatement en CH^3NH^2, RNH^2, H.COOH et P-CH^2-COOH.

Nous avons constaté que la nitropilocarpine, grâce au caractère électronégatif du groupe NO^2, était encore plus facilement entamée par les alcalis et se prêtait, par conséquent, mieux à l'étude de la dégradation.

(1) Bamberger, *D. ch. G.*, 1892, p. 274 ; voir aussi Wahl et Markwall, *D. ch. G.*, 1889, p. 1353.
(2) *D. ch. G.*, *loc. cit.*

Nous avons vu que, au contact de l'eau de baryte, la nitropilocarpine se dissolvait, d'abord, en donnant le nitropilooarpate de Ba.

Pour obtenir une dégradation complète, il faut travailler avec un excès de $Ba(OH)^2$ et prolonger l'action de la chaleur. Il se produit une hydrolyse en même temps qu'une oxydation due au groupement NO^2.

On constate, tout d'abord, le départ rapide et intégral d'une molécule de CH^3NH^3 et la formation simultanée d'un très léger précipité de CO^3Ba, tandis qu'une molécule de NH^3 ne se dégage que très lentement et ne passe entièrement à la distillation qu'au bout de plusieurs heures de chauffe. En même temps que les bases volatiles, passent, dès le début de la réaction, un gaz inerte (N^2O) et de petites quantités d'une substance neutre. Le précipité de CO^3Ba augmente parallèlement au départ de NH^3. Il se forme, en outre, du cyanure de baryum, du formiate de baryte, les sels barytiques des acides homopilopique ($C^8H^{12}O^5$)Ba et pilopique $C^7H^{10}O^5$)Ba, acides bien étudiés par Jowett qui leur a assigné les formules développées :

Acide homopilopique.

$$C^2H^5\text{-}CH\text{—}CH\text{-}CH^2\text{-}COOH$$
$$\begin{array}{c} | \\ CO \\ \diagdown \\ O \end{array} \quad \begin{array}{c} | \\ CH^2 \\ \diagup \end{array}$$

Acide pilopique.

$$C^2H^5\text{-}CH\text{—}CH\text{-}CO^2H$$
$$\begin{array}{c} | \\ CO \\ \diagdown \\ O \end{array} \quad \begin{array}{c} | \\ CH^2 \\ \diagup \end{array}$$

En ne tenant compte que des produits principaux formés par la réaction, on pourrait représenter la décomposition de la nitropilooarpine par les deux équations suivantes :

$$\underset{\text{Nitropilooarpine.}}{C^{11}H^{15}O^2N^2NO^2} + 5\,H^2O = \underset{\text{Ac. homopilopique.}}{C^8H^{12}O^4}$$

$$+ HCO^2H + \underset{\underset{NO^2}{|}}{CH^2OH} \begin{array}{l} \nearrow CO^2 \\ \searrow NH^2OH \end{array} \qquad + NH^3 + NH^2CH^3$$

$$\underset{\text{Nitropilocarpine.}}{C^{11}H^{15}O^2N^2NO^2} + 5\,H^2O = \underset{\text{Ac. pilopique.}}{C^7H^{10}O^4}$$

$$+ NH^3 + NH^2CH^3 + HCO^2H + \underset{\underset{CH^2NO^2}{|}}{CH^2OH}$$

Mais en réalité la marche de la dégradation est beaucoup plus complexe par suite des corps intermédiaires qui se détachent, et qui, en se combinant entre eux ou en se décomposant à leur tour, donnent naissance à des produits secondaires assez difficilement isolables.

Étant donnée l'importance de ces réactions, nous décrirons d'abord en détail la marche de la dégradation et nous reviendrons ensuite sur les quantités respectives des produits formés ainsi que sur les réactions secondaires.

$2^{gr},53$ (1 0/0 de molécule gramme) de nitropilocarpine sont chauffés, dans un ballon muni d'un réfrigérant descendant, avec une solution de 25 gr. de $Ba(OH)^2$ dans 60 cc. d'eau.

A l'aide d'une ampoule à brome nous introduisons de temps en temps un peu d'eau bouillante débarrassée de CO^2 pour maintenir dans le ballon la concentration de baryte à environ 50 0/0. Les bases distillées sont recueillies dans une quantité mesurée de HCl normal. Au début de la chauffe la nitropilocarpine se dissout intégralement en donnant une solution limpide, d'abord jaune, se décolorant au bout de quelques minutes.

Bientôt elle se trouble par un léger dépôt de CO^3Ba en même temps que la méthylamine se dégage tumultueusement et est entraînée par la vapeur d'eau qui distille.

Avec la méthylamine passe une certaine quantité d'un gaz inerte (probablement N^2O), des traces de formol combinées à NH^3, et des traces également d'un corps volatil à forte odeur de nitrile.

Dès ce moment on peut constater dans la solution, par la réaction du bleu de Prusse, la présence de fortes quantités d'acide cyanhydrique.

Le dégagement de la base volatile se ralentit au bout de 10-15 minutes et, à partir de ce moment, reste sensiblement constant pendant plusieurs heures. Nous avons constaté qu'il est alors uniquement constitué par NH^3 et qu'on obtient finalement un rendement presque théorique en bases volatiles (1 molécule de CH^3NH^2 puis 1 mol. de NH^3). Le dépôt de CO^3Ba dans le ballon augmente graduellement. Lorsque le distillat n'est presque plus alcalin — ce qui n'a lieu qu'au bout de 10 à 12 heures — on arrête la chauffe. Le dépôt de CO^3Ba formé pendant la réaction est séparé par filtration. On obtient environ $1^{gr},3$ soit seulement 65 0/0 de la molécule gramme théorique. La solution barytique est ensuite débarrassée de l'excès de baryte par un courant de CO^2, et, à ce moment, on constate une forte odeur d'HCN, mis en liberté par le CO^2. On filtre et on évapore à siccité. Pendant l'évaporation, du carbonate de baryte se dépose constamment. Il reste finalement une masse spongieuse, dure, d'environ $3^{gr},5$. Pour mettre en liberté les acides organiques, on la redissout dans un peu d'eau, et on ajoute la quantité de SO^4H^2 normal, nécessaire à précipiter tout le baryum. La solution, débarrassée de

SO^4Ba, renferme comme produits principaux de l'acide formique, les 2 acides, pilopique $C^7H^{10}O^4$ et homopilopique $C^8H^{12}O^4$, et une notable quantité d'un ou plusieurs autres acides azotés.

Pour recueillir l'acide formique, nous avons distillé la solution, d'abord à la pression atmosphérique, et pour terminer dans le vide, jusqu'à siccité. On reçoit $H.CO^2H$ dans de la soude normale titrée. On obtient 75 0/0 de molécule gramme, tandis qu'après 10 minutes seulement de dégradation, on n'a que 45 0/0 de mol. de $H.CO^2H$ formé. En même temps que $H.CO^2H$ passe ici encore un gaz inerte, en petites quantités, N^2O vraisemblablement (15 cc. environ). Le sirop épais qui reste après la distillation, et qui sent encore l'acide formique, est repris par le chloroforme. Ce dernier ne laisse qu'un léger résidu insoluble ($0^{gr},4$ environ).

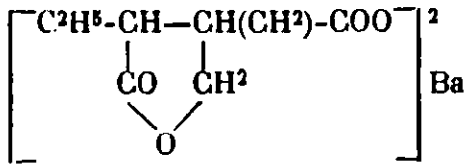
Le chloroforme séché sur du sulfate de soude anhydre est évaporé; il abandonne $1^{gr},3$ d'un liquide jaunâtre qu'on reprend par l'éther où il est en majeure partie soluble (résidu insoluble $0^{gr},1$). L'éther desséché et évaporé laisse une huile épaisse, acide au tournesol, dégageant une forte odeur butyreuse, trés soluble dans l'eau et dont les propriétés rappellent celles des acides homopilopiques ou pilopiques décrits par Pinner.

Cependant nous avons pu nous convaincre plus tard que cet acide n'était pas encore pur, mais renfermait de notables quantités d'azote. Par une série de dosages effectués sur les sels de baryte, préparés avec cet acide, tel qu'on l'obtient de la distillation de la solution éthérée, nous avons trouvé jusqu'à 2 0/0 de N. Pour éliminer les parties azotées, nous avons dissout l'huile dans 50 parties d'éther et avons agité la solution éthérée à trois reprises, avec 3-4 gouttes de H^2SO^4 à 30 0/0. Celui-ci se colore en rouge et l'éther devient parfaitement incolore.

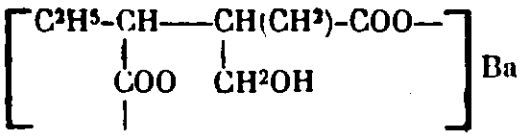
A la troisième agitation la liqueur sulfurique n'est plus guère colorée et la solution éthérée est débarrassée de tous les produits azotés.

En partant de cette huile acide purifiée ($0^{gr},85$) nous avons préparé les sels barytiques correspondants.

D'une façon générale les acides pilopique et homopilopique peuvent donner deux sortes de sels : des sels monovalents à fonction lactonique :



et des sels bivalents dérivant de l'acide bicarboxylé délactonisé :



Nous avons préparé ces deux sortes de sels.

Lorsqu'on fait digérer la solution des acides avec du CO^3Ba, qu'on filtre et qu'on évapore à siccité on obtient le sel barytique de l'acide monobasique. Mais si on chauffe la solution avec $Ba(OH)^2$ et qu'on élimine l'excès de baryte par CO^2 on obtient, après évaporation, le sel bibasique sous forme d'un résidu pulvérulent qu'on purifie par lavage à l'alcool.

Analyse. — I. Sel de l'acide monobasique 0gr,347, séché à 120° ; SO^4Ba, 1gr,195. — Calculé pour $(C^8H^{11}O^4)^2Ba$: Ba 0/0, 28.6; pour $(C^7H^9O^4)^2Ba$: Ba 0/0, 30.3. — Trouvé : Ba 0/0, 29.93.

II. Sel de l'acide bibasique séché à 115° substance, 1gr,321; SO^4Ba, 0.887; Ba 0/0, 39.48. — Séché à 120° substance, 1gr,119; SO^4Ba, 0.761; Ba 0/0, 39.98; substance, 1gr,2417; SO^4Ba, 0.8457; Ba 0/0, 40.04; substance 0gr,453; SO^4Ba, 0.305; Ba 0/0, 39.55. — Calculé pour $C^8H^{12}O^5Ba + H^2O$: Ba 0/0, 39.95; pour $C^7H^{10}O^4Ba + H^2O$: Ba 0/0, 41.65.

Les analyses correspondent donc à un acide en C^8. Mais les sels de baryte, retenant très fortement, même à 120°, leur eau de cristallisation, ne permettent pas de différencier d'une façon suffisamment décisive les sels des acides en C^8 de ceux en C^7. Aussi nous sommes-nous adressés au sel d'argent obtenu par précipitation fractionnée du sel barytique pur par NO^3Ag.

Nous avons soumis à l'analyse les fractions moyennes de la précipitation, séchées à poids constant :

Analyse. — Substance, 0gr,3352; H^2O, 0gr,0875; CO^2, 0gr,291; Ag, 0.178; substance, 0gr,416; H^2O, 0gr,107; CO^2, 0gr,363; Ag, 0.221. — Calculé pour $C^8H^{12}O^5Ag^2$: H 0/0, 2.97; C 0/0, 23.76; Ag 0/0, 53.45; pour $C^7H^{10}O^5Ag^2$: H 0/0, 2.61; C 0/0, 21.53; Ag 0/0, 55.3. — Trouvé : H 0/0, 2.90; C 0/0, 23.70; Ag 0/0, 53.14; H 0/0, 2.86; C 0/0 23.85; Ag 0/0, 53,13.

L'analyse de ce sel argentique nous indique donc bien aussi la présence de l'homopilopate d'argent.

Cependant la transformation de la totalité des acides en amides nous a prouvé l'existence d'amide pilopique à côté de l'amide homopilopique.

Amidification.

Nous avons éthérifié les mélanges d'acides au moyen de l'alcool absolu et HCl bien sec; à cet effet on dissout l'huile dans l'alcool absolu et on fait passer un fort courant de HCl sec pendant une demi-heure, on chauffe à reflux un quart d'heure et on procède à

une nouvelle saturation de HCl; on abandonne pendant 24 heures et on distille. Il reste un liquide qu'on reprend par l'éther. L'éther purifié par lavage avec une solution diluée de CO^3Na^2 est desséché et distillé. Il reste un liquide neutre, incolore, qui passe entre 248-260° (1) éthers éthyliques du mélange des acides.

Ces éthers sont additionnés d'alcool ammoniacal à 15 0/0 et abandonnés pendant 8 jours à froid en tube scellé; ensuite on chauffe au bain-marie pendant quelque temps. Par évaporation on obtient une huile épaisse qui ne tarde pas à se prendre en cristaux. On lave ceux-ci à l'éther, puis à l'acétone pour éliminer les produits non amidifiés. Le résidu est dissout dans l'alcool absolu bouillant.

Par refroidissement on obtient des lamelles brillantes fondant à 206°, peu solubles dans l'eau et l'alcool froid. Les alcool-mères fournissent de nouveaux cristaux fondant à 168° et assez solubles dans l'eau. Les premières semblent prédominer. Elles répondent exactement par leur point de fusion et leurs propriétés à l'amide de l'acide homopilopique de Jowett $C^8H^{12}O^5(NH^2)^2$ tandis que les seconds correspondent à la diamide pilopique $C^7H^{10}O^5(NH^2)^2$ fondant à 168°.

Ajoutons enfin, à titre d'indication, que les portions résiduelles, constituées de tous les produits azotés terminaux insolubles dans l'éther, ont été transformées en sel barytique. Ce sel brut soumis à l'analyse donne 31 0/0 de Ba et environ 5 0/0 de N.

Ainsi donc CH^3NH^2, NH^3, CO^2, HCN, H.COOH, N^2O, acide pilopique ($C^7H^{10}O^4$) et acide homopilopique ($C^8H^{12}O^4$), et un mélange d'acides azotés, tels sont les produits principaux de la dégradation de la nitropilocarpine par la baryte.

Parmi ces multiples produits de désintégration, il en est trois sur lesquels nous nous permettrons encore de revenir, car, au point de vue tant de leurs quantités respectives que du moment de leur apparition, ils présentent des particularités intéressantes.

1° *Bases volatiles.* — Le dosage volumétrique fait sur la totalité des bases entraînées après 12 heures de chauffe, demande 19 cc. de HCl normal, ce qui indique bien 2 mol. de base ($NH^2CH^3 + NH^3$) pour 1 mol. de nitropilocarpine employée. Mais ici une question se posait : le départ des deux azotes basiques se produisait-il en même temps, comme le prétend Pinner, ou successivement.

(1) Ce point d'ébullition inférieur de 40° à celui indiqué par Jowett nous avait frappé au début; il a trouvé son explication dans le fait que ces éthers obtenus à l'aide de C^2H^5OH et HCl contiennent un éther chloré comme nous le montrerons dans notre prochaine note.

Dans le dernier cas laquelle de ces deux bases se détachait la première? Pour élucider ce problème nous avons recueilli à différents intervalles de temps les fractions de distillation et y avons dosé chaque fois la base entraînée. En même temps nous caractérisions sa nature par uue déterminations du poids des sels obtenus et de leur solubilité dans l'alcool. Nous avons pu ainsi mettre en évidence que c'est la méthylamine qui se dégageait la première, et très rapidement, on pourrait dire presque instantanément, tandis que l'ammoniaque ne passsait qu'ensuite, progressivement, comme si elle provenait d'une saponification lente d'un complexe azoté.

Le tableau suivant représente le résultat de cette expérience :

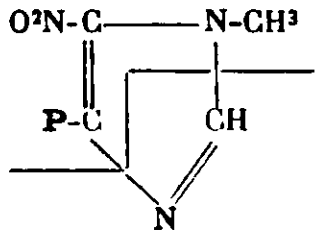
Nitropilocarpine 2gr,53; 25 gr. $Ba(OH)^2$ à 49 0/0.

Durée de la distillation.	HCl normal saturé.	Poids de Chlo obtenu.	Solubilité dans l'alcool.	Point de fusion.
	cc	gr.		
1° — 8 minutes..	11,00	0,73	Entièrement soluble	210°-215°
2° — 25 — ..	4,01	0,24	Peu soluble	Ne fond pas
3° — 60 — ..	2,02	0,12	Insoluble	—
4° — 120 — ..	1,00	0,07	—	—
5° — 180 — ..	0,07	»	—	—
6° — 180 — ..	0,05	»	—	—
6° — 240 — ..	0,45	»	—	—
	19,95			

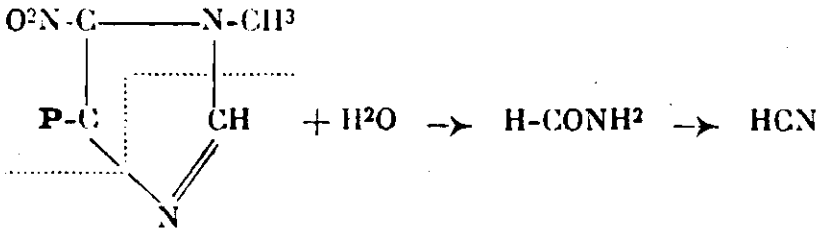
2° *HCN.* — Un dosage au $AgNO^3$ effectué sur la liqueur barytique à différentes phases de la réaction, nous a donné les teneurs respectives de HCN libéré :

Après 8 minutes d'ébullition..... .. 9 0/0 du molécule HCN
— 2 heures — ..... environ 20 — —
— 12 — — ..... 4 — —

La formation de HCN au cours de la dégradation du noyau imidazol est un fait curieux. Est-elle primaire, provenant directement de la rupture du noyau?



ou secondaire à la déshydratation de la formamide obtenue par hydrolyse?

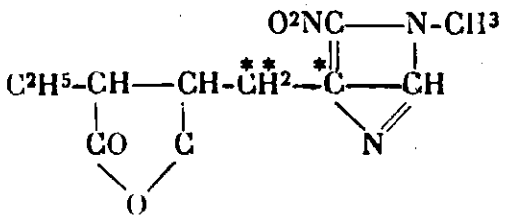


Il est difficile de le dire. En tout cas on sait que sa formation n'a lieu que graduellement et qu'il se décompose au fur et à mesure en NH^3 et H.COOH, pour disparaître presque totalement vers la fin de la distillation.

3° *Equivalent barytique du résidu.* — Le poids de sel barytique brut obtenu après élimination de l'excès de baryte par CO^2, et évaporation à siccité, ne varie pas sensiblement avec la durée de la réaction. On trouve (pour 2gr,53 de nitropilocarpine) 3gr,7 à 4 gr. de sel desséché à 110°.

Le nombre de centimètres cubes d'acide sulfurique normal nécessaire pour précipiter exactement le Ba de ces sels indique l'équivalent de l'acidité du produit final. Ce nombre varie suivant la durée de la chauffe entre 19cc,5 et 24 cc. Si on retranche le nombre de centimètres cubes de SO^4H^2 correspondant à la quantité de formiate de baryte, 4cc,5 à 7cc,5, on tombe sur le chiffre presque constant de 15 cc. de SO^4H^2. Pour un acide bibasique on devrait avoir 20 cc. et comme, d'autre part, la majeure partie des acides finaux obtenus est constituée par les acides pilopique et homopilopique qui sont bibasiques, le chiffre de 15 cc. de SO^4H^2 indique que le sel brut en question contient une quantité d'*acide monobasique à poids moléculaire assez petit*, que nous assimilons à la partie insoluble dans le chloroforme ou l'éther, et aux acides azotés entraînés dans l'huile brute finale.

Les faits expérimentaux que nous venons d'exposer nous autorisent à interpréter la marche de la dégradation complexe de la nitropilocarpine sous l'influence d'un alcali de la façon suivante :



L'attaque doit se faire au moins dans deux sens légèrement différents, soit que l'hydrolyse s'opère tout d'abord entre le C^4 de la glyoxaline (qui se transforme en COOH) et le restant du noyau imidazol, soit que l'oxydation de NO^2 porte sur le CH^{2*} voisin du noyau glyoxalinique (voir le schéma ci-dessus).

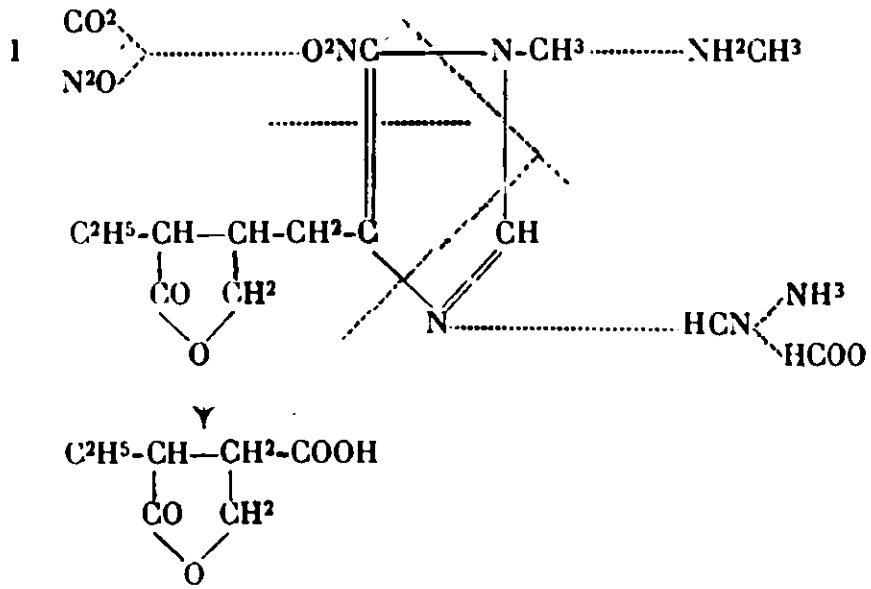
Dans les deux cas le noyau imidazol s'ouvre d'abord entre le C (2) et le C (5) et libère totalement l'azote méthylé sous forme de CH^3NH^2; le groupement $\overset{|}{\underset{\underset{N}{\|}}{CH}}$ se détache à son tour, en partie comme HCN et en partie comme $H.COONH^2$ (formamide) et tous les deux fournissent par saponification NH^3 et H.COOH.

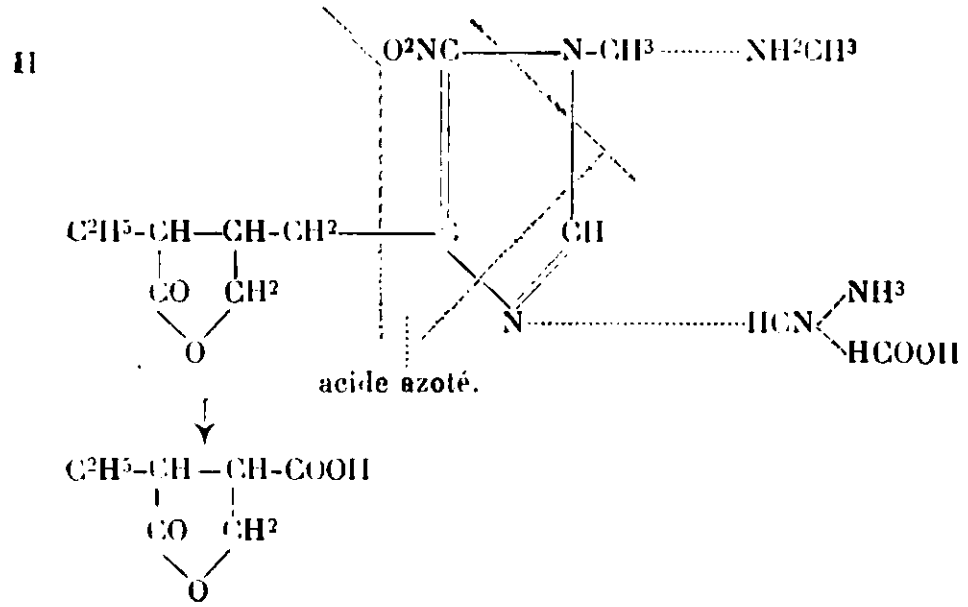
Le complexe $\underset{\underset{CNO^2}{\|}}{R\text{-}CH^2\text{-}C}$ fournit dans le premier cas par hydrolyse $R.CH^2\text{-}COOH$ (ac. homopilopique) et $CH^2<\overset{OH}{NO^2}$ (nitrométhylol), et dans l'autre cas, par oxydation du groupe CH^2 en CO et saponification ultérieure :

$$\underset{\text{Ac. pilopique,}}{R\text{-}COOH} \quad \text{et} \quad \underset{\underset{C=NOH}{\|}}{CH\text{-}OH}$$

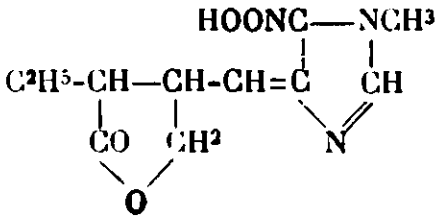
Le $\underset{NO^2}{\overset{CH^2OH}{|}}$ et le $\underset{C=NOH}{\overset{CH\text{-}OH}{|}}$ corps peu stables se décomposent en majeure partie en CO^2, N^2O, NH^2OH et HCN.

Cette interprétation est représentée par les deux schémas suivants :





La production de N^2O s'explique fort bien par analogie avec les nitroparaffines, ces dernières donnent des pseudo-sels sodiques (1) qui, en milieu alcalin à chaud ou en milieu sulfurique, se décomposent avec formation de N^2O, HCHO et NH^2OH. Quant à la formation d'acide pilopique, on peut supposer, pour expliquer la rupture de la chaine entre le 7e et le 8e carbone, qu'il se formo intermédiairement le composé tautomère :



qui s'oxyde au niveau de la double liaison.

Mais nous tenons à faire remarquer ici que la formation d'acide pilopique reste malgré tout un point très obscur, tant lors de la dégradation par $Ba(OH)^2$ des dérivés de la pilocarpine que lors de l'oxydation permanganique de cette base, et qu'aucune des analyses de nos sels ne cadre avec l'existence de ce corps. Seule l'amide, fondant à 168°, identifiée avec l'amide pilopique décrite par Jowett, nous oblige provisoirement à admettre la formation d'un acide en C^7. Nous nous réservons cependant de revenir plus tard sur ce point de la formule de constitution de la pilocarpine que nous ne considérons pas encore comme entièrement élucidé.

(1) V. Cr. *Am.*, t. 280, p. 273. V. Hantsch, *D. ch. G*, 1899; p. 613.

DÉGRADATION DE LA NITROISOPILOCARPINE

L'étude comparée de la dégradation de la nitroisopilocarpine nous paraissait être d'un intérêt tout particulier.

En effet si cette réaction affectait une marche différente de celle de la nitropilocarpine, nous aurions pu acquérir là une indication précieuse sur la nature de l'isomérie de ces 2 bases.

Mais notre attente ne s'est pas justifiée. Conduite dans des conditions identiques à celles que nous avons suivies pour la décomposition de son isomère, la désintégration de la nitroisopilocarpine s'est montrée en tous points similaire. Elle suit absolument la même allure et fournit les mêmes produits terminaux, CH^3NH^2, CO^2, HCN, H.COOH, N^2O, et un mélange d'acides pilopique $C^7H^{10}O^4$ et homopilopique $C^8H^{12}O^4$, à côté d'une proportion notable d'acides azotés. L'amidification des acides conduit également à deux amides de P. F. 206° et 168°. Nous devons toutefois faire remarquer que l'amide pilopique 168° semble ici prédominer tandis que dans la dégradation de la nitropilocarpine c'est l'amide homopilopique qui se forme en plus grande quantité.

Dégradation de 2gr,53 = 1/100 mol.-grammes de nitroisopilocarpine par la baryte.

Bases volatiles. NH^3 - CH^3NH^2.	Nitro-isopilocarpine. Chauffé 19 minutes avec 25 gr. $Ba(OH)^2$.	Chauffé 6 h. avec 12 gr. $Ba(OH)^2$.	Chauffé 12 h. avec 16 gr. $Ba(OH)^2$.	Nitropilocarpine. Chauffé 12 h. avec 23 gr. $Ba(OH)^2$.
Saturées par HCl norm.....	11cc (CH^3NH^2)	16cc,8	19cc,3	19cc,5
$BaCO^3$.....	0gr,3	0gr,6	1gr,2	1gr,3
résidu : sels barytiques totaux.	3gr,5	4gr,3	»	3gr,5
SO^4H^2 *n* par précipat. Ba de ces sels.	21cc,5	22cc,5	21 cc.	22cc,5
H.COOH saturé soude *n*....	4cc,5	»	7cc,3	7cc,5
Acide insoluble de l'éther...	0gr,5	»	0gr,2	0gr,3
— soluble de l'éther.....	0gr,95	1 gr.	1gr,2	1gr,2
A/D. de l'acide brut..... ..	— 43°	+ 38°,6	+ 33°	+ 31°
Amide pilopique (P.d.f. 168°).	»	Prédomine	Prédomine	»
— homopilopique (P.d.f. 206°).....	»	»	»	Prédomine

Cependant ici aussi l'analyse du sel d'Ag effectuée sur une portion médiane des précipitations fractionnées nous a donné une teneur en Ag correspondant à l'acide homopilopique.

Analyse. — Substance, 0gr,425; Ag, 0gr,228. — Calculé pour $C^7H^{10}O^3Ag^2$: Ag 0/0, 55.3; pour $C^8H^{10}O^5Ag^2$: Ag 0/0, 53.45. — Trouvé : Ag 0/0, 53.65.

La similitude qu'atteste ce tableau n'est cependant pas pour nous surprendre, puisque la chauffe prolongée au contact de la baryte doit certainement finir par isomériser la nitropilocarpine en nitroisopilocarpine. Nous devons néanmoins faire ressortir ce fait important, que, dès le début, avant qu'une isomérisation ait pu se produire, la nitropilocarpine, comme son isomère, libère intégralement $N\text{-}CH^3$ sous forme de méthylamine.

Nous reviendrons dans la discussion générale de l'isomérie de la pilocarpine et de l'isopilocarpine sur l'interprétation de ce résultat expérimental.

N° 84. — Action de la glycérine à chaud sur l'acide glutamique. Obtention de l'acide cyclo-glutamyl-glutamique (ou acide-2.5-diacipipérazine-3.6-dipropionique) et de l'acide glutamyl-glutamique; par **M. A. BLANCHETIÈRE.**

(31.8.1922).

On sait que L. C. Maillard (1), généralisant une réaction antérieurement découverte par Balbiano et Trasciatti (2, 3 et 4), a obtenu une série de peptides par condensation d'amino-acides, ou de mélanges d'amino-acides, sous l'influence de la chaleur en présence de glycérine. Toutefois, les recherches de cet auteur n'ont porté que sur des mono-aminoacides aliphatiques seuls ou en mélange : glycine, sarcosine, alanine, valine et leucine. Il y a donc lieu de se demander si cette méthode est également applicable aux produits de clivage plus complexes des matières albuminoïdes? Pour rester dans la série des amino-acides aliphatiques, l'enchaînement peptidique se produit-il par chauffage des amino-acides dicarboxylés en présence de glycérine? Je me suis adressé tout d'abord à l'acide glutamique pour plusieurs raisons : je disposais d'une certaine quantité de cet amino-acide; l'action de la

(1) L. C. Maillard, Genèse des matières protéiques et des matières humiques, Paris, Masson 1913.

(2) L. Balbiano et D. Trasciatti, *B. ch. G.*, 1900, t. 33, p. 2323.

(3) L. Balbiano, *B. ch. G.*, 1901, t. 34, p. 1501.

(4) L. Balbiano, *Gazz. chim. ital.*, 1902 (1), t. 32, p. 410.

chaleur sur ce corps a fait l'objet, comme nous allons le voir, d'assez nombreux travaux; enfin, son dipeptide, l'acide glutamyl-glutamique n'a pas encore été décrit.

A priori on peut penser que l'action de la chaleur sur l'acide glutamique en présence de glycérine ne conduira pas à l'obtention du cyclopeptide (2.5-diacipipérazine), eu égard à la facilité avec laquelle cet amino-acide perd une molécule d'eau en fournissant un anhydride interne qui n'est autre qu'un dérivé de la pyrrolidine, l'acide pyrrolidone-carbonique. Cette transformation, signalée d'abord par Hottinger (5), Anderlini (6) et Négri (7) a été étudiée depuis par Abderhalden et Kautzsch (8 et 9).

Ces derniers auteurs ont obtenu la formation d'acide pyrrolidone-carbonique, d'abord par chauffage de l'acide glutamique à 180-190°, puis à 150-160° seulement pendant 2 heures, c'est-à-dire dans les limites de température (170°) indiquées par Maillard pour la condensation des amino-acides en présence de glycérine. Toutefois, Abderhalden et Kautzsch, chauffèrent l'acide glutamique à sec, c'est-à-dire dans des conditions bien différentes de celles réalisées par Maillard; il était donc nécessaire de vérifier la réaction dans les conditions indiquées par cet auteur.

I. — *Expériences préliminaires.*

Un centième de molécule (1gr,471) d'acide glutamique, additionné de 6 cc. d'eau distillée et de 6 gr. de glycérine pure du commerce, est introduit dans un petit ballon en verre neutre plongé dans un bain d'huile qu'on porte progressivement à la température de 170°. On n'observe aucun phénomène particulier tant que la température n'atteint pas 135-140°. A ce moment le liquide entre en ébullition, et celle-ci se maintient jusqu'à ce que la majeure partie de l'eau soit évaporée. L'acide, pourtant finement pulvérisé, ne se dissout pas entièrement, et il en reste encore à l'état cristallin lorsque l'ébullition a cessé dans la masse glycérinée. Ultérieurement, en agitant de temps à autre, la dissolution devient complète. On règle la température à 170 ± 2-3°, et on chauffe 8 heures comptées à partir du moment où cette température de 170° est atteinte.

(5) Hottinger, *Wien. Monat.*, 1882, t. 3, p. 228.
(6) Anderlini, *Gazz. chim. ital.*, 1889, t. 19, p. 100.
(7) Negri, *Gazz. chim. ital.*, 1889, t. 19, p. 101.
(8) E. Abderhalden et K. Kautzsch, *Zeit. phys. Ch.*, 1910, t. 64, p. 447-459.
(9) E. Abderhalden et K. Kautzsch, *Zeit. phys. Ch.*, 1910, t. 68, p. 487-503.

Au cours de l'opération, si on présente à l'orifice du ballon un papier de tournesol humide, on note une différence essentielle avec ce qu'on observe dans le cas des monoaminoacides employés par Maillard : avec ces derniers, les vapeurs qui se dégagent du ballon sont *alcalines*, elles bleuissent le papier rouge de tournesol et donnent l'enduit caractéristique sur une baguette de verre humectée de réactif de Nessler. Avec l'acide glutamique, au contraire, ces vapeurs sont *acides*, elles rougissent le papier bleu de tournesol.

Ce fait paraît pouvoir s'expliquer de deux façons : le point de fusion de l'acide glutamique étant de 141°, il peut à 170° posséder une tension de vapeur suffisante pour se volatiliser en partie; ou bien, l'acide glutamique perd CO^2 qui rougit le papier de tournesol. Or, si on munit le ballon d'un tube à dégagement, relié à un laveur à eau de baryte, on n'observe jamais le moindre dépôt de cristaux dans les parties du tube qu'on peut facilement tenir à la main pendant un temps prolongé et néanmoins assez chaudes pour que l'eau ne s'y condense pas, ce qui ne manquerait pas de se produire s'il y avait entraînement d'acide glutamique. Par contre, les gaz et vapeurs qui se dégagent troublent l'eau de baryte, le précipité, collecté par centrifugation, est soluble dans HCl avec dégagement de bulles gazeuses; la réaction se fait donc, au moins en partie, avec départ de CO^2 et se différencie ainsi d'une simple formation d'acide pyrrolidone-carbonique.

Le liquide glycériné restant dans le ballon est fortement coloré en brun, nous examinerons ultérieurement sa composition.

Hypothèses sur la nature de la condensation. — Puisque la condensation diffère, en partie du moins, d'une simple déshydratation, il est nécessaire de se demander comment peut se former l'acide carbonique recueilli dans l'eau de baryte?

Diverses hypothèses permettent d'expliquer son origine :

1° *Décarboxylation de l'acide glutamique.* — Si la perte de CO^2 porte sur l'acide glutamique lui-même :

$$\begin{array}{l} CO^2H\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CO^2H \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad NH^2 \end{array} \qquad \textit{Acide glutamique.}$$

suivant l'extrémité de la chaîne qui sera affectée par la décarboxylation, on obtiendra soit l'acide α-amino-butyrique :

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}CO^2H \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad NH^2 \end{array} \qquad \textit{Acide α-aminobutyrique.}$$

soit l'acide γ-amino-butyrique :

$$CO^2H\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}\underset{\underset{NH^2}{|}}{CH^3}$$

Acide γ-aminobutyrique.

ce dernier, sous l'action de la chaleur, pouvant, comme l'acide glutamique lui-même, subir une déshydratation et se retrouver sous forme de pyrrolidone (1) :

Pyrrolidone.

2° *Décarboxylation portant sur le cyclopeptide.* Quelle que soit la structure du cyclopeptide, et nous aurons à la discuter plus tard, celui-ci possède deux chaînes latérales carboxylées qui peuvent être l'origine d'un départ de CO^2. Avec formation d'un cycle substitué par un reste d'hydrocarbure.

Par exemple, avec l'acide 2.5-diacipipérazine-3.6-dipropionique (acide cyclo-glutamyl-glutamique) :

$$\begin{array}{l} COOH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH\text{—}CO \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\quad NH \quad\; NH \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\quad CO\text{—}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}COOH \end{array}$$

la réaction fournira soit un acide *éthyl-2.5-diacipipérazine-propionique* :

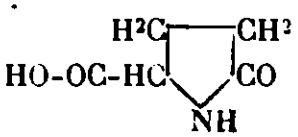
$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH\text{—}CO \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad NH \quad\; NH \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad CO\text{—}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}COOH \end{array}$$

soit la *3.6-diéthyl-2.5-diacipipérazine* :

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH\text{—}CO \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad NH \quad\; NH \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad CO\text{—}CH\text{-}CH^2\text{-}CH^3 \end{array}$$

suivant que le corps primitif perdra 1 ou 2 CO^2.

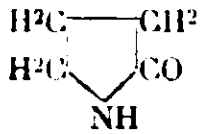
3° *Décarboxylation de l'acide pyrrolidone-carbonique.* — L'acide pyrrolidone-carbonique :



Acide pyrrolidone-carbonique.

(1) S. Gabriel, *D. ch. G.*, 1889, t. 22, p. 3335-3339.

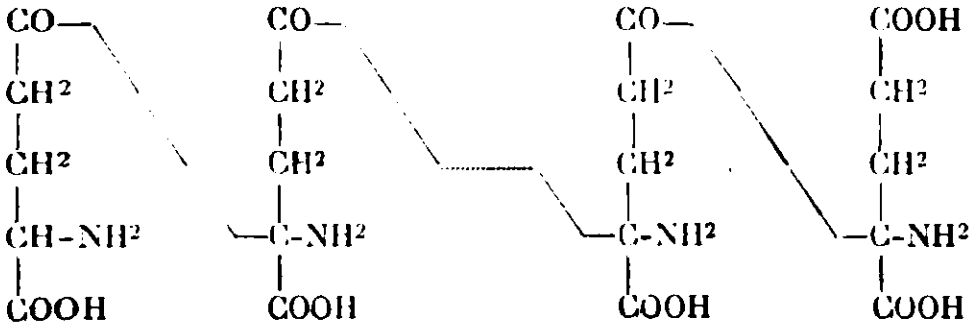
formé par déshydratation directe de l'acide glutamique sous l'action de la chaleur, peut perdre CO^2 en se transformant en pyrrolidone :



Pyrrolidone.

4° *Destruction complexe de la molécule.* — On peut prévoir une destruction plus complexe de la molécule, mais, dans ce cas, il y aurait vraisemblablement perte simultanée d'azote à l'état de NH^3 ou d'amine;

5° *En outre des réactions précédentes,* on peut prévoir la formation, *sans perte primitive de CO^2*, d'acides polyglutamiques analogues aux acides polyaspartiques de Schaal (1). Suivant la constitution assignée par Schiff (2) aux acides polyaspartiques, les acides polyglutamiques répondraient au schéma suivant :



Pour élucider le mode de condensation, il était naturel d'étudier quantitativement la marche de la réaction en dosant les produits volatils dont on a constaté (CO^2) ou dont on peut prévoir (NH^3, amines) la formation.

II. — *Marche de la condensation.*

La marche de la condensation a été suivie en se mettant dans des conditions identiques à celles des expériences préliminaires et en opérant sur 1/100 de molécule d'acide glutamique; mais ici, au lieu d'opérer en vase ouvert, le ballon laboratoire fut fermé par bouchon de caoutchouc percé de deux trous munis, *l'un*, d'un tube adducteur amenant un courant d'hydrogène pur, bien privé de HCl par barbottage dans de la lessive de soude, et d'humidité par dessiccation sur SO^4H^2 concentré; *l'autre*, d'un tube abducteur permettant le départ des gaz et vapeurs, relié, d'abord à un tube de Will et Warrentrapp garni de SO^4H^2 titré destiné à retenir

(1) E. Schaal, *Ann. Chem.*, 1871, t. **157**, p. 24.

(2) H. Schiff, *D. ch. G.*, 1897, t. **30**, p. 2449 et *Ann. Chem.*, 1898, t. **303**, p. 183 et 1899, t. **307**, p. 231.

NH^3 et les amines éventuellement formées; puis à un second tube de Will garni de baryte titrée destinée à arrêter CO^2. Les mélanges furent uniformément chauffés pendant 12 heures en deux séances, l'une de 8, l'autre de 4 heures, les temps étant comptés à partir du moment où la température indiquée pour l'essai fut atteinte.

I. *Produits volatils.* — Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau suivant :

Température de l'essai.	Cc. d'alcali N/5 saturés par CO^2 formé.	Cc. d'acide N/1 saturés par NH^3 formée.	Pourcentage de la décarboxylation.	Pourcentage de la désamination.
130°	Traces	0	0	0
110	1,85	0	0,925	0
150	10,85	0	5,425	0
160	2,15	0,15	1,07	1,5
170	2,00	0,30	1,000	3,0
180	2,65	0,20	1,33	2,0
190	4,30	0,30	2,15	3,0
200	5,1	0,45	2,37	4,5

dans lequel le pourcentage de la décarboxylation est représenté par le rapport de CO^2 mis en liberté à 100 parties de CO^2 pouvant se former aux dépens des deux carboxyles de l'acide glutamique, et le pourcentage de la désamination par le rapport de NH^3 formée à 100 parties de NH^3 pouvant se former aux dépens du groupement aminé.

Ces résultats démontrent que : 1° la décarboxylation constitue un phénomène accessoire de la réaction de condensation; 2° dans les limites de température utilisées par Abderhalden et Kautzsch (*loc. cit.*) et, par suite, à la température utilisée par Maillard (*loc. cit.*), la perte d'azote parait également résulter d'une réaction secondaire; 3° ces réactions secondaires, surtout la première, ne commencent à être appréciables qu'à 140°, c'est-à-dire à peu près au point d'ébullition du mélange eau-glycérine primitif.

II. *Résidu glycériné.* — Voyons maintenant les résultats que fournira l'étude du produit resté dans le ballon.

Tout d'abord, *son aspect est nettement différent de celui qu'on obtient par un chauffage en présence de l'air;* j'ai eu l'occasion de signaler plus haut que, dans ce cas, la coloration est d'un brun foncé; ici, au contraire, le liquide ne possède qu'une faible teinte jaune paille.

Le produit de la réaction est dissous dans l'eau, amené au volume de 100 cc. avec de l'eau distillée et immédiatement il est procédé au titrage au moyen de soude en présence de phénolphtaléine.

Nous avons dans la liqueur 1/100 de molécule d'acide glutamique, acide bibasique, qui exige donc, si aucun changement n'est intervenu, 2/100 de molécule de soude, soit 20 cc. de solution normale.

En procédant au dosage sur 10 cc. de la liqueur précédente (produit de réaction étendu à 100 cc.), au moyen de soude $n/10$ en présence de phénolphtaléine, on voit que les produits de réaction obtenus aux diverses températures se comportent d'une façon bien différente. On peut les diviser en deux groupes :

1° Les produits obtenus à 130 et 140° possèdent une acidité *immédiatement* titrable par la soude, c'est-à-dire qu'il faut ajouter plusieurs cc. de celle-ci (le volume fut d'ailleurs variable dans les diverses opérations) avant d'obtenir le virage de l'indicateur;

2° Les produits obtenus à 150° et au-dessus virent après addition de 1-3 gouttes de soude, mais au bout de quelques secondes la coloration disparaît. Une nouvelle affusion de soude provoque un nouveau virage suivi d'une nouvelle décoloration. On obtient ainsi une série de virages suivis d'une série de décolorations, mais ces dernières deviennent de plus en plus traînantes jusqu'à ce qu'enfin une dernière affusion de soude provoque un virage permanent (la liqueur est restée colorée jusqu'au lendemain matin).

Si, au lieu d'opérer ainsi, on ajoute d'emblée à ces liqueurs la quantité de soude nécessaire pour saturer l'acide glutamique qui y a été introduit, dans le cas où ce dernier n'aurait subi aucune transformation, on voit, par titrage en retour en présence de rouge méthyle, que leur titre a baissé d'environ 50 0/0 :

Produit obtenu à T =.	Alcali N/10 nécessaire pour saturer la prise d'essai.	Alcalinité restante en cc. d'alcali N/10.	Alcali N/10 saturé par le produit de réaction.
150°	20	10,3	9,7
170	20	10,1	9,9
190	20	10,4	9,6

Nous devons remarquer que les différences obtenues sont des erreurs en moins et que l'acidité disparue mesurée ainsi est de même ordre que celle obtenue en dosant directement CO^2 dégagé.

On peut conclure de ceci : 1° que la réaction principale bloque un carboxyle de l'acide glutamique; 2° la perte de CO^2 n'étant que de 3 0/0 environ, la réaction principale n'est pas une décarboxylation; 3° le recoupement réalisé par les deux séries de dosages (dosage de CO^2 dégagé et titrage de l'acidité restante du produit de réaction) montre que la réaction principale fournit un rendement dépassant 95 0/0 de celui prévu par la théorie.

Quelles sont les réactions qui cadrent avec ces faits? Le champ des hypothèses paraît maintenant nettement circonscrit, puisque tous les processus de décarboxylation sont à rejeter pour la réaction principale, il ne nous reste à examiner que les réactions de condensation qui comprennent :

1° Formation d'acide pyrrolidone-carbonique;

2° Formation d'acide cyclo-glutamyl-glutamique;

3° Formation d'acides polyglutamiques.

On est en droit de penser que l'analyse immédiate du résidu glycériné permettra de trancher entre ces diverses réactions.

III. — *Isolement du produit de condensation.*

Dans ses recherches, Maillard isola d'abord le produit de condensation en se fondant sur son insolubilité dans l'alcool, solvant dans lequel la glycérine est, au contraire, parfaitement soluble. Cette méthode lui fournit de bons résultats dans le cas du glycocolle (*loc. cit.*, p. 63) et de l'alanine (*loc. cit.*, p. 264), mais ne put être employée avec les produits de condensation simples ou mixtes des autres amino-acides étudiés, ce qui força l'auteur à avoir recours à divers artifices : épuisement à l'éther de la cyclo-sarcosyl-sarcosine (*loc. cit.*, p. 222); précipitation par l'alcool-éther suivi d'une élimination de l'éther à la trompe (ce qui provoque la redissolution de la glycérine dans l'alcool), dans le cas des cyclo-alanyl-glycine (*loc. cit.*, p. 276) et cyclo-leucyl-glycine (*loc. cit.*, p. 284); ou simple épuisement à l'eau glacée pour la cyclo-leucyl-leucine (*loc. cit.*, p. 258) et la cyclo-leucyl-valine (*loc. cit.*, p. 292).

Dans le cas présent on constate :

1° Qu'il ne se produit dans la masse glycérinée aucune trace de cristallisation par refroidissement à la température ordinaire, même après plusieurs mois;

2° Qu'il ne s'en produit pas davantage, soit à la glacière, soit dans un mélange réfrigérant;

3° Qu'il ne se forme aucun précipité lorsqu'on dilue la masse de plusieurs volumes d'alcool absolu, même après plusieurs mois de contact;

4° Que le mélange alcool-éther à parties égales, employé en quantité suffisante (au moins 3-4 fois le volume du résidu), ne provoque la formation d'aucun précipité;

5° Que l'augmentation de la quantité d'éther provoque la séparation de la glycérine et que l'azote se répartit entre la couche glycérinée et la couche glycéro-alcoolique, mais prédomine dans la première.

En présence de ces difficultés je pensai à utiliser, pour séparer le produit de condensation, les propriétés acides qu'il doit posséder d'après les modes de formation prévus et qui ont effectivement été reconnus par le titrage à la soude.

La quantité d'alcali nécessaire à une neutralisation exacte du produit de réaction ayant été déterminée sur une fraction aliquote par titrage en retour, comme il a été indiqué plus haut, le reste est additionné de la quantité exacte d'eau de baryte titrée. On laisse en contact un certain temps, une nuit même si l'on veut, et, dans le cas où l'on aurait ajouté un léger excès de baryte, on précipite celui-ci par un courant de CO^2 et on filtre. (C'est cette dernière technique qui a été employée dans les recherches ci-dessous, bien que la supériorité d'une neutralisation exacte ait été ultérieurement reconnue). On concentre dans une capsule au bain-marie, on filtre de nouveau si besoin est, on concentre de nouveau à consistance sirupeuse (il peut y avoir début de cristallisation) et le résidu est alors dilué en agitant de 10 fois environ son poids d'alcool à 95 centièmes, ou mieux d'alcool absolu. Il se forme immédiatement un volumineux précipité blanc qui ne tarde pas à floculer. On abandonne le tout dans un endroit frais au moins une nuit, mieux plusieurs jours. Le précipité diminue de volume, prend un aspect pulvérulent, sinon cristallin, et devient aisément filtrable sur Buchner. On le lave en le broyant à plusieurs reprises avec de l'alcool absolu, chaque lavage étant suivi d'un essorage soigneux à la trompe. Le précipité est enfin recueilli et séché dans le vide sulfurique.

La totalité du composé est loin d'avoir été séparée par l'alcool. Si au filtrat glycéro-alcoolique on ajoute la moitié de son volume d'éther, on obtient une nouvelle fraction qu'on sépare comme la précédente. Le nouveau filtrat renferme encore du baryum en dissolution, mais en quantité assez faible pour que la récupération du produit ne présente plus d'intérêt.

L'essorage sur Buchner doit être soigneusement fait, mais l'aspiration ne doit pas être prolongée inutilement, surtout lorsque le produit a été précipité d'un mélange éthéro-alcoolique, autre-

ment l'évaporation rapide de l'éther provoque une condensation de vapeur d'eau qui transforme les cristaux en une masse pâteuse qu'il est impossible de séparer du filtre. Lorsque cet accident arrive on n'a d'autre ressource que de redissoudre le produit dans l'eau et de le précipiter à nouveau, ce qui ne va pas sans perte de substance.

Le corps ainsi obtenu charbonne sous l'action de la chaleur, il renferme de l'azote, il est entièrement et facilement soluble dans l'eau, sa solution aqueuse précipite en blanc par SO^4H^2, sa calcination fournit un résidu d'un blanc grisâtre, insoluble dans l'eau, faisant effervescence aux acides. On a affaire à un sel organique de baryum.

Analyse de ce produit. — Deux échantillons I et II, provenant de deux préparations différentes ont été séchés dans le vide, I pendant huit jours, II pendant 48 heures :

	I.	II.
Poids de substance séchée dans le vide	0,582	1,000
Poids de substance séchée à 110°	0,580	0,9775
Poids de sulfate de baryte.....	0,336	0,5618
Acide N/5 saturé par NH^3 formée (Kjeldahl) ...	15,5 cc.	26,9 cc.

d'où :

	I.	II.
H^2O de cristallisation 0/0 ...	0	0
Ba 0/0.....	34,09	34,0
N 0/0.....	7,48	7,70

Le sel de baryum ne contient pas d'eau de cristallisation, mais parait difficile à dessécher dans le vide.

L'analyse de ce sel permet de conclure que *le produit de condensation n'est pas un acide polyglutamique* homologue d'un acide polyaspartique de Schaal.

En effet :

Le poids moléculaire de ces acides est donné par la formule :

$$\text{(1)} \qquad \text{P.M.} = n \times 147,1 - (n-1) \,.\, 18$$

la condensation de n molécules d'acide glutamique se faisant avec élimination de $(n\text{-}1)$ molécules d'eau.

Leur teneur en azote sera :

$$\text{(2)} \qquad \text{N } 0/0 = \frac{n \times 14}{\text{P.M.}} \,.\, 100$$

Les sels de baryum de ces acides (voir formule générale, p. 1049) auront pour poids moléculaire :

$$\text{(3)} \qquad p.m. = 2(\text{P.M.}) + (n+1) \,.\, 136,1 - 2 \,.\, (n+1)$$

le baryum étant bivalent, l'acide polyglutamique renfermant $(n+1)$ carboxyles et la salification se faisant avec élimination de $2(n+1)$ atomes de H. Ces sels renferment $(n+1)$ atomes de Ba et $2n$ atomes d'azote; leur teneur 0/0 en Ba et N sera donc respectivement :

$$\text{Ba } 0/0 = \frac{(n+1) \cdot 136,4}{pm} \cdot 100 \quad (4)$$

$$\text{N } 0/0 = \frac{2n \times 14}{pm} \cdot 100 \quad (5)$$

L'application de ces formules, lorsque n varie de 1-10, donne les limites de variations suivantes :

Valeur de n.	Acide polyglutamique		Sel de baryum		
	P.M.	N 0/0.	pm.	Ba 0/0.	N 0/0.
2	276,2	10,13	955,6	42,82	5,85
10	1309,0	10,69	4096,4	36,62	6,83

On voit que ni la quantité d'azote, ni la quantité de baryum trouvées ne correspondent aux quantités calculées pour les acides polyglutamiques.

L'analyse du sel de baryum concorde, au contraire, d'une façon satisfaisante, pour une analyse effectuée sur des échantillons d'essais, avec les chiffres calculés pour des sels de baryum des acides pyrrolidone-carbonique et cyclo-glutamylglutamique dont la composition centésimale est la même :

	Calculé.	Trouvé.	
Ba 0/0.....	34,54	34,09	34,0
N 0/0.....	7,09	7,48	7,70

nous verrons ultérieurement la raison probable des différences trouvées.

IV. — *Décomposition du sel de baryum.*

Isolement, caractérisation, étude de quelques dérivés de l'acide cyclo-glutamyl-glutamique.

Les déterminations quantitatives portant sur le sel de baryum, ou autres dérivés provenant d'une double décomposition, ne sauraient constituer une base do différenciation entre les sels de l'acide pyrrolidone-carbonique et ceux de l'acide cycloglutamyl-

glutamique, puisque ces corps ont même composition centésimale. Au contraire, l'étude des propriétés générales de l'acide libre et de ses divers sels peut permettre par élimination la caractérisation du produit, car, si l'acide cyclo-glutamyl-glutamique est inconnu, l'acide pyrrolidone-carbonique est fort bien étudié.

I. *Décomposition du sel de baryum.* — Ce sel est dissous dans l'eau, amené à un volume connu; le baryum de la solution dosé à l'état de sulfate sur une fraction aliquote; et le reste décomposé par la quantité équivalente d'acide sulfurique titré.

On sépare par filtration le précipité de sulfate de baryte, on le lave, on réunit les eaux de lavage à la portion principale du filtrat et on concentre au bain-marie.

On obtient en fin de compte un résidu sirupeux, parfois en partie cristallin, qu'on délaie dans deux à trois volumes d'alcool à 95°. On constate la production d'un léger précipité si l'évaporation a été poussée assez loin et si on n'a pas ajouté trop d'alcool. On introduit le tout en agitant dans quinze à vingt volumes d'éther anhydre, il se forme un volumineux précipité blanc qui, par agitation, ne tarde pas à floculer et à se déposer sous forme d'une poudre cristalline. Dès que la liqueur surnageante et devenue limpide, ce qui ne tarde pas, on décante la plus grande partie du liquide éthéro-alcoolique et on recueille le précipité par centrifugation ou filtration sur Buchner.

Le précipité est lavé deux ou trois fois avec une petite quantité d'éther et séché dans un exsiccateur, d'abord à pression ordinaire, puis dans le vide.

Par évaporation spontanée le liquide éthéro-alcoolique en fournit une nouvelle fraction aussi pure que la première : on voit le liquide abandonné dans un cristallisoir grimper le long des parois du vase et y abandonner un anneau de substance visqueuse qui ne tarde pas à cristalliser en belles aiguilles disposées radialement autour d'un centre commun.

II. *Analyse du produit obtenu.* — Ce produit est blanc ou d'une teinte légèrement écrue, séché dans le vide il ne perd qu'une fraction insignifiante de son poids à 105-110° :

Poids de substance séchée à 110° 0gr,456
NH^3 (Kjeldahl) formée a saturé 17,5 cc. d'acide N/5

	Calculé pour les acides pyrolidone-carbonique et cyclo-glutamylglutamique.	Trouvé.
N 0/0.....	10,85	10,74

l'accord est donc très satisfaisant.

III. *Propriétés.* — Le produit précipité ou cristallisé par évaporation spontanée d'une solution éthéro-alcoolique fond *très* nettement à 151° (point de fusion instantanée au bloc Maquenne). Il est très soluble dans l'eau et l'alcool, soluble dans l'éther, un mélange d'alcool (1 partie) et d'éther (15-20 parties) en dissout au moins 5 0/0; il est également soluble dans l'acétone, mais insoluble dans le toluène. Par évaporation spontanée d'une solution éthéro-alcoolique on l'obtient sous forme de belles aiguilles disposées radialement autour d'un centre commun. L'évaporation spontanée et lente d'une solution hydroalcoolique fournit de gros cristaux prismatiques qui n'ont pas encore été déterminés. Très peu attaqué par NO^3H.

IV. *Sels.* — Seul, le sel de baryum a été analysé étant donné la petite quantité de produit dont j'ai pu disposer.

Sel de baryum. — J'ai signalé plus haut que les chiffres obtenus sur les produits provenant de la sursaturation de l'acide par la baryte et élimination de l'excès de baryte par CO^2 donnaient des chiffres un peu faibles pour le baryum et un peu trop forts pour l'azote. Au contraire, les produits obtenus par saturation exacte de l'acide par la baryte ou le carbonate de baryum donnent des chiffres corrects. L'un des échantillons ainsi obtenus a fourni les résultats suivants :

Poids de substance séchée à 110°	$0^{gr},9975$
Poids du sulfate de baryte obtenu	0,580
Acide N/5 saturé par NH^3 formée (Kjeldahl)	$24^{cc},7$

	Calculé.	Trouvé.
Ba 0/0	34,54	34,22
N 0/0	7,09	6,93

ce sel, obtenu par précipitation à l'alcool, se présente sous forme d'une poudre blanche, amorphe, très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. L'évaporation au bain-marie de sa solution aqueuse, conduit à une substance sirupeuse qui cristallise après refroidissement.

Sel de cuivre. — L'acide cycloglutamyl-glutamique dissout très facilement $Cu(OH)^2$ en donnant une solution d'un beau bleu. Par concentration dans le vide, cette solution fournit une poudre cristalline verte. Ce sel est très soluble dans l'eau froide, il faut environ deux fois son poids d'eau pour le dissoudre à température ordinaire.

Autres sels. — Des tentatives ont été faites pour préparer un certain nombre de sels par double décomposition avec le sel de baryum; on s'est ainsi rendu compte que les sels des métaux

suivants sont solubles : Mg, Pb, Ni, cuivrique, mercurique, Ag. Ce dernier (sel d'argent), se réduit à chaud avec production d'argent métallique. Le chlorure ferrique ne fournit pas non plus de précipité, mais une belle coloration rouge qui a beaucoup d'analogie avec celle fournie par l'acide acétyl-acétique.

Poids moléculaire. — Déterminé alcalimétriquement on a obtenu les résultats suivants :

Poids de substance.....	0,7395gr	
Alcali N/5 saturé en présence de rouge d'alizarine	28cc,3	
d'où : Poids normal d'acide.....	130gr,5	(au lieu de 129)

V. *Nature de la substance isolée.* — Nous avons vu plus haut qu'on ne peut hésiter qu'entre l'acide pyrrolidone-carbonique (acide monobasique, P.-M. 129) et l'acide cycloglutamyl-glutamique (acide bibasique, P.-M. 258).

Or, un certain nombre de caractères différencient la substance de l'acide pyrrolidone-carbonique :

Caractères.	Acide pyrrolidone-carbonique.		Produit isolé.
P. F.	182-183°	(1)	151°
Solubilité	Insoluble. { Ether, Acétone	(9)	Soluble { Ether, Acétone
Sel d'argent	Peu soluble	(9)	Très soluble

On a donc affaire à un corps différent de l'acide pyrrolidone-carbonique et, par conséquent, à un acide cyclo-glutamyl-glutamique.

V. — *Ouverture de cycle par les alcalis.*

Obtention de l'acide glutamyl-glutamique.

Hydrolyse. — Une molécule d'acide cyclo-glutamyl-glutamique (2gr,58) est dissoute dans quatre molécules de soude normale ; deux molécules saturent les deux carboxyles libres de cet acide, les deux autres pouvant agir sur les groupes -CO-NH- de la substance.

Dans un premier essai, le contact fut de 15 heures, l'expérience montre qu'une notable fraction était complètement décomposée en deux molécules d'acide glutamique, car après saturation de la soude par une quantité équivalente d'acide acétique normal, la baryte déterminait la formation d'un volumineux précipité de glutamate de baryum peu soluble dans l'eau (2).

(1) E. Abderhalden, *Biochem. Handl.*, t. 4, p. 616.
(2) Siegfried et Schmidt, *Zeit. phys. Ch.*, 1912, t. 81, p. 261.

Dans un second essai, le contact fut réduit à 5 heures et on constata que l'hydrolyse totale en deux molécules d'acide glutamique ne se produisait plus qu'à un faible degré.

Séparation de l'acide glutamyl-glutamique. — Après un contact de 5 heures, le mélange fut traité par une quantité d'acide acétique équivalente à la quantité de soude employée. Le liquide fut concentré au bain-marie jusqu'à apparition à sa surface d'une pellicule rappelant celle qui se forme dans les mêmes conditions à la surface d'une solution de gélatine. A ce moment, l'addition de plusieurs volumes d'alcool absolu n'ont d'autre résultat que de redissoudre entièrement la substance, ne laissant en suspension qu'une très faible quantité de substance solide. Donc le peptide est soluble dans l'alcool et ne peut être séparé de l'acétate de soude par l'action de ce solvant. Il en est de même si on passe par le sel de baryum qu'on trouve également soluble dans l'alcool et même dans les mélanges éthéro-alcooliques qui ne sont pas très riches en éther; mais alors ces derniers précipitent aussi l'acétate de soude.

Dans ces conditions il était tout indiqué de reprendre la méthode primitive de Fischer, c'est-à-dire de saturer la soude par une quantité équivalente de SO^4H^2 titré, au lieu de saturer par l'acide acétique, le sulfate de soude étant insoluble dans l'alcool : le mélange, concentré au bain-marie jusqu'à début de cristallisation et additionné de quatre fois son volume d'alcool à 95 0/0, fournit un précipité de SO^4Na^2 qu'on sépare par filtration. La liqueur ne précipite plus par $Ba(OH)^2$. On la concentre au bain-marie et on la précipite par un excès d'éther anhydre. Il se sépare immédiatement une masse sirupeuse qui ne tarde pas à cristalliser. On la recueille par filtration à la trompe sur Buchner, on la lave rapidement avec un mélange d'alcool et d'éther et on la sèche dans le vide.

I. *Analyse du produit obtenu* :

Poids de substance séchée à 110°.....	$0^{gr},5705$
Cc. d'acide N/5 saturés par NH^3 formée (Kjeldahl)..	$21^{cc},35$

d'où :

	Calculé.	Trouvé.
N 0/0.....	10,13	10,48

Chiffre un peu trop fort qui montre que la substance renferme une impureté. La détermination de l'azote est d'ailleurs insuffisante pour caractériser sûrement la substance, les divers corps que l'on peut rencontrer fournissant des chiffres d'azote très voisins.

II. *Propriétés.* — La substance précipitée par l'alcool-éther se montre au microscope formée de cristaux tabulaires très différents des aiguilles que l'on obtient toujours si facilement avec l'acide cycloglutamyl-glutamique. Cette substance dissoute dans l'eau ou un mélange hydro-alcoolique et abandonnée à l'évaporation lente sur lame ne donne pas de cristaux bien formés, mais un enduit amorphe, différant encore à ce point de vue de l'acide cyclo-glutamyl-glutamique qui fournit toujours très facilement de beaux cristaux. Cette substance est beaucoup plus soluble encore que la précédente dans l'eau et l'alcool, par contre, elle l'est moins dans le mélange éthéro-alcoolique. Point de fusion instantané au bloc Maquenne 167-168° avec un peu d'incertitude suivant la grosseur des grains qu'on projette sur le bloc; le corps n'est probablement pas parfaitement pur.

III. *Sels.* — Étant donné la petite quantité de substance dont je disposais, je n'ai encore préparé que le sel de baryum. Une solution aqueuse d'acide a été saturée exactement par de l'eau de baryte. Il se forme un léger précipité qu'on sépare par filtration et qui doit constituer l'impureté dont il vient d'être question. La solution est alors concentrée au bain-marie et précipitée par le mélange alcool-éther. Il se dépose une masse fluide qui devient pâteuse, puis cristalline à la longue.

Analyse du produit :

Poids de substance séchée à 110°.....	$0^{gr},770$
Poids de sulfate de baryum obtenu	0,5663
Cc. d'acide N/5 saturés par NH^3 formée (Kjeldahl).	$16^{cc},85$

d'où :

	Calculé.	Trouvé.
Ba 0/0.....	42,82	41,99
N 0/0.....	5,85	6,13

Les très faibles quantités de substance dont je disposais ne m'ont pas permis de pousser plus loin la purification.

Le sel de baryum ne fournit par double décomposition avec d'autres sels métalliques (Cu, Mg, Pb, Hg, au maximum, Ag) aucun précipité, les sels de ces métaux paraissent donc solubles. Le sel d'argent parait légèrement réduit à chaud. Il doit être fait mention spéciale de l'action du perchlorure de fer qui ne produit plus la coloration rouge signalée avec le sel de baryum de l'acide cyclo-glutamyl-glutamique.

Ces différences paraissent bien établir l'individualité du produit obtenu par traitement de la substance primitive à la soude, qui ne saurait être que l'acide glutamylglutamique. Une nouvelle raison

réside encore dans ce fait que ce produit dégage une notable partie de son azote à l'état libre lorsqu'on le traite par l'acide nitreux. Une nouvelle quantité de ce corps sera préparée pour en poursuivre l'étude.

VI. — *Constitution.*

Théoriquement, l'enchaînement peptidique de deux molécules d'acide glutamique peut conduire à deux dérivés de constitution différente, suivant le carboxyle intéressé dans la condensation. Nous pourrons avoir :

1° *Un peptide A* :

$$\begin{array}{l} COOH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}\underset{\underset{NH^2}{|}}{CH}\text{-}CO\text{-}NH\text{-}\underset{\underset{COOH}{|}}{CH}\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}COOH \end{array}$$

de constitution analogue à celle des peptides de mono-aminoacides aliphatiques, en ce sens que le carboxyle qui intervient dans la condensation est voisin du carbone portant le groupement aminé;

2° *Un peptide B* :

$$\begin{array}{l} COOH\text{-}\underset{\underset{NH^2}{|}}{CH}\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}NH\text{-}\underset{\underset{COOH}{|}}{CH^2}\text{-}CH^2\text{-}COOH \end{array}$$

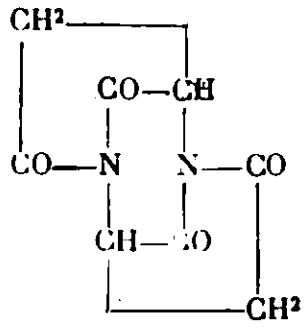
dans lequel la condensation se produit par l'intermédiaire du carboxyle le plus éloigné du groupement aminé.

Aucun de ces deux dérivés n'ayant été obtenu par synthèse directe, il est impossible dans le cas présent d'établir par comparaison la nature de l'enchaînement peptidique obtenu. Toutefois, par analogie avec les faits récemment établis dans le cas de l'acide aspartique, on peut arriver néanmoins à se faire une idée de la constitution de l'acide cyclo-glutamyl-glutamique et vraisemblablement celle de l'acide glutamyl-glutamique qui en dérive dans les conditions exposées plus haut.

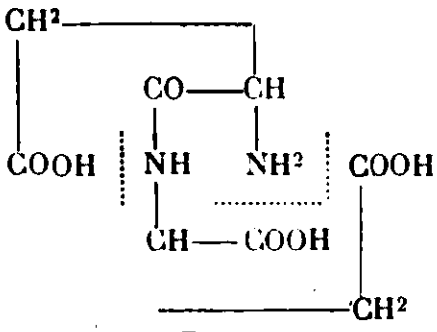
Dès 1907, en effet, Fischer et Königs (1) ont obtenu l'acide cyclo-aspartyl-aspartique (acide-2.5-diacipipérazine-3.6-diacétique), par la méthode générale du chauffage de l'éther; puis, aux dépens du cyclo-peptide, obtinrent le peptide, forme A, lui-même, en ouvrant le noyau par action de la baryte demi-normale. Récemment, Ravenna et Bosinelli, par simple ébullition d'une solution d'acide aspartique, obtinrent un autre peptide de cet amino-acide qui différait à certains égards de celui de Fischer et Königs. En particulier, le peptide de Fischer et Königs, donne avec l'acétate de plomb un précipité facilement soluble dans un excès de

(1) E. Fischer et E. Konigs, *D. ch. G.*, 1907, t. 40, p. 2048.

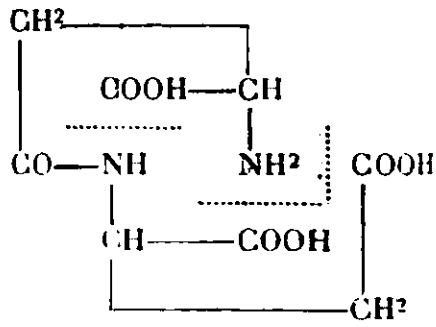
réactif et ne fournit pas la réaction du biuret. Le peptide de Ravenna et Bosinelli, au contraire, donne avec l'acétate de plomb un précipité difficilement soluble dans un excès et fournit en violet la réaction du biuret. Ravenna (1) a montré ultérieurement que l'hydrolyse de l'acide cyclo-aspartyl-aspartique par la baryte conduit à un mélange des deux peptides, mélange que l'acétate de plomb permet, précisément, de dédoubler. Il interprète ce fait de l'hydrolyse du cyclopeptide en un mélange de deux peptides au moyen des formules de constitution suivantes :



Cyclo-Peptide.



Forme A.



Forme B.

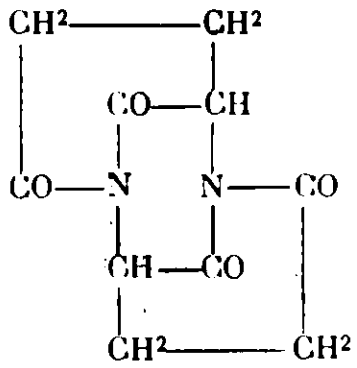
Dans chaque forme, le clivage se fait suivant les lignes pointillées et l'obtention de l'une ou l'autre forme ne dépend que de la façon dont le clivage se produit sur l'un des atomes d'azote du cycle, soit dans le cycle, soit dans l'anhydride extérieur au cycle pipérazique.

En adoptant, par analogie, une constitution semblable pour les dérivés de l'acide glutamique, nous aboutissons aux trois schémas suivants (voir les schémas ci-dessous) qui paraissent bien concorder avec les faits ci-dessus établis, en particulier.

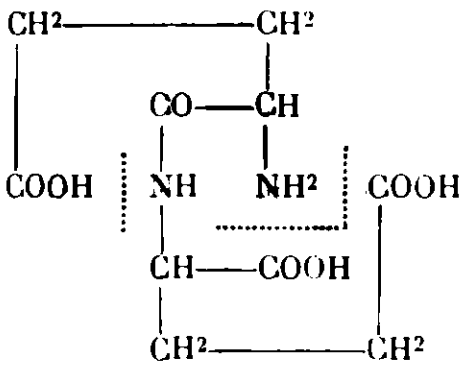
1° *Action de la soude.* — J'ai eu l'occasion de signaler (page 1051 que les produits de condensation obtenus au-dessus de 150° ne possédaient plus sensiblement d'acidité *immédiatement* titrable par les alcalis, mais qu'ils absorbaient, néanmoins, rapidement celui-ci jusqu'à un degré correspondant à la moitié de l'acidité

(1) C. Ravenna, *Gazz. chim. ital.*, 1921 (2), t. 51, p. 281-284.

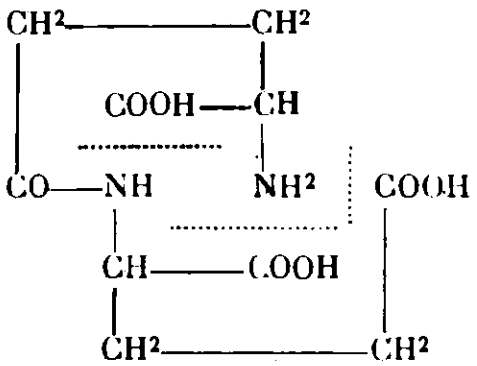
de l'acide glutamique mis en jeu. Ce fait correspond très bien à la formation de l'anhydride marqué par la formule I et à l'hydrolyse de cet anhydride par l'action de la soude, prévu par les formules II et III;



Cyclo-Peptide.
(I).



Forme A.
(II).



Forme B.
(III).

2° *Action de l'acétate de Pb.* — Le corps obtenu ne précipite pas par l'acétate de plomb et se différencie à ce point de vue du peptide de Fischer et Königs;

3° *Réaction du biuret.* — Je n'en ai pas fait mention plus haut puisque je devais l'examiner ici. En règle générale, le peptide obtenu dans les conditions indiquées plus haut ne donne pas la réaction du biuret; toutefois, en pratiquant cette réaction directement sur le cyclopeptide, j'ai vu à diverses reprises la liqueur, primitivement bleue, prendre au bout d'un temps variable, une teinte lilas faible, mais néanmoins très nette. Bien que de nouvelles recherches paraissent nécessaires pour préciser les conditions d'apparition d'une réaction du biuret positive, je crois que la température joue un certain rôle.

Quoiqu'il en soit, avec un même produit il parait bien qu'on puisse obtenir deux peptides différents avec prédominance certaine de la forme A.

Ces faits me paraissent justifier pour l'acide cyclo-glutamyl-glutamique une formule analogue à celle proposée par Ravenna pour l'acide cyclo-aspartyl-aspartique.

N° 85. — L'hyposulfite double de bismuth et de sodium; sa préparation et son emploi dans le dosage des sels de potassium; par M. V. CUISINIER.

(13.7.1922).

Les premières observations sur les hyposulfites de bismuth et de métaux alcalins ont été faites par M. Carnot (1). En mélangeant des solutions d'hyposulfite de sodium et de chlorure de bismuth, il obtient un liquide d'un jaune intense, renfermant d'après lui de l'hyposulfite de bismuth et de sodium et ne précipitant ni par l'eau ni par l'alcool. Quoiqu'il en soit, cet auteur ne donne aucune indication sur ce sel, qu'il n'a certainement pas isolé.

Hauser (2) s'est particulièrement occupé de la question et a préparé toute une série d'hyposulfites doubles de bismuth et de métaux alcalins. En ce qui concerne l'hyposulfite de bismuth et de sodium, il dit : « Si les solutions d'hyposulfite de sodium et de « chlorure de bismuth ont été faites en quantités équivalentes « correspondant à la formule $Bi(S^2O^3)^3Na^3$, elles resteront limpides « par addition d'alcool jusqu'au double de leur volume. Une nou- « velle addition d'alcool ou un refroidissement à — 18° précipite « des gouttelettes huileuses jaunes, qu'on ne peut pas faire cris- « talliser au contact des eaux-mères ». C'est pourquoi il opère de la façon suivante pour obtenir le corps à l'état solide : il triture du nitrate de bismuth avec de l'hyposulfite de sodium, qu'il épuise par un mélange à parties égales d'eau et d'alcool. L'addition d'alcool à la solution ainsi obtenue, provoque la séparation d'un liquide épais, jaune. Celui-ci, jeté sur une plaque poreuse, abandonne des cristaux jaune orangé, qui, séchés sur l'acide sulfurique répondent à la formule $Bi(S^2O^3)^3Na^3$. Il ne peut pas les purifier par recristallisation, car l'eau en précipite immédiatement du sulfure de bismuth.

M. Sanchez (3) prépare l'hyposulfite double de bismuth et de sodium solide en chauffant pendant une minute, un gramme de sous-nitrate de bismuth avec 10 cc. d'acide acétique concentré. Après refroidissement, il ajoute goutte à goutte 10 cc. d'une solution d'hyposulfite de sodium à 20 0/0, en agitant jusqu'à obtention d'une liqueur limpide; verse 40 gouttes d'aniline pour neutraliser l'excès d'acide, puis 20-25 fois son volume d'alcool à 95°. Il obtient

(1) *C. R.*, 1876, t. 83, p. 338.
(2) *Zeit. anorg. Ch.*, 1903, t. 35, p. 1-10.
(3) *Bull. Soc. Chim.* 1912, t. 11, p. 440.

ainsi, en agitant, un trouble blanchâtre, qui ne tarde pas à se transformer en un abondant précipité jaune serin, qui n'est autre que l'hyposulfite de bismuth et de sodium.

Or, j'ai pu constater que, sans addition d'aniline (40 gouttes ne sauraient du reste neutraliser 10 cc. d'acide acétique), ou obtient également ce trouble blanchâtre, qui se transforme peu à peu en de très fines gouttelettes huileuses jaunes, qui ne tardent pas à brunir. Quelquefois la précipitation de celles-ci est suivie de la formation d'un précipité cristallin jaune.

En 1920, Vanino et Mussgnug (1) préparent le corps solide à partir d'une solution de mannate de bismuth et d'hyposulfite de sodium en présence de chlorure de manganèse. Ils le séparent de ce mélange sous forme de petits octaèdres par addition d'alcool en excès.

En présence du peu de détails fournis par ces auteurs sur les propriétés de ce corps et de la constatation d'anomalies multiples lors du dosage des sels de potassium par la méthode de Carnot, j'ai cherché si ce corps ne se produisait pas lors de l'emploi des solutions de Carnot (2) et me suis attaché à en étudier les propriétés intéressantes au point de vue du dosage.

Préparation des solutions. — 1° *De chlorure de bismuth.* — Dissoudre 10 gr. de sous-nitrate de bismuth dans 10 cc. d'acide chlorhydrique pur, à chaud. Après refroidissement, compléter à 100 cc. avec de l'alcool à 95° et quantité suffisante d'acide chlorhydrique pour maintenir la liqueur limpide;

2° *D'hyposulfite de sodium.* — Dissoudre 20 gr. de sel cristallisé dans l'eau distillée et ajouter de l'eau jusqu'à 100 cc.

Ces proportions de chlorure de bismuth et d'hyposulfite de sodium sont choisies de telle façon qu'en mélangeant les deux solutions à parties égales, l'addition d'alcool ne provoque pas la précipitation d'hyposulfite de sodium.

Mode opératoire. — Mélanger volumes égaux des solutions de chlorure de bismuth et d'hyposulfite de sodium et ajouter peu à peu 5 fois le volume d'alcool à 95°, en ayant soin, s'il s'est produit un trouble par addition d'alcool, de verser goutte à goutte en agitant de l'acide chlorhydrique jusqu'à limpidité parfaite. Au bout d'un quart d'heure environ, il se dépose un précipité jaune serin bien cristallisé, qui peut être séparé du liquide surnageant, même après 24 heures, sans qu'il y ait d'altération à craindre. Si la précipitation se fait avec 10 volumes d'alcool, le précipité apparaît

(1) *Chem. Zentralbl.*, 1920, t. 1, p. 66.
(2) *C. R.*, 1878, t. 86, p. 48[illegible].

au bout de quelques instants, mais il est moins bien cristallisé. Ce précipité cristallin est lavé à l'alcool légèrement acidifié par l'acide chlorhydrique, puis à l'alcool pur. Il est étalé sur un verre de montre et desséché dans le vide sur de l'acide sulfurique jusqu'à poids sensiblement constant. Dans tous les cas, le produit ainsi obtenu se présente sous la forme de petites lamelles ou aiguilles prismatiques qui, soumises à l'analyse, ont la composition centésimale suivante :

Analyse. — I. Subst., $0^{gr},4416$; Bi^2S^3, $0^{gr},1852$; SO^4Na^2, $0^{gr},1445$. — Trouvé : Bi 0/0, 34.07; Na 0/0, 10.60. — Calculé pour $Bi(S^2O^3)^3Na^3$: Bi 0/0, 33.91 : Na 0/0, 11.25. — II. Subst., $0^{gr},192$, nécessitent 9 cc. d'iode n/10, soit : S^2O^3, $0^{gr},1009$. — Trouvé : S^2O^3 0/0, 52.55. — Calculé pour $Bi(S^2O^3)^3Na^3$: S^2O^3 0/0, 54.83.

La concordance, bien qu'imparfaite, doit être néanmoins considérée comme suffisante, vu la facile altération de l'hyposulfite de Bi et de sodium.

J'ai, en effet, remarqué que ces cristaux, exposés à l'air, brunissent rapidement, ce qui est l'indice de leur altération.

L'hyposulfite de bismuth et de sodium ainsi obtenu se dissout très facilement dans l'eau, sans laisser de résidu. La solution ainsi obtenue est acide, ce qui indique évidemment une dissociation partielle du sel. Aussi elle ne fournit pas la réaction caractéristique des hyposulfites avec le perchlorure de fer; mais en ajoutant du carbonate de soude jusqu'à neutralisation *presque* complète de l'acidité, elle apparaît facilement. L'alcool à 95°, même acidifié (contrairement à l'avis de M. Sanchez), le précipite de sa solution aqueuse en quantité notable. Du reste, c'est grâce à cette propriété que j'ai pu l'isoler à l'état de pureté presque complète.

De la faible solubilité de ce corps dans l'alcool à 95° acidulé, comme il est dit précédemment, il faut conclure que le dosage du potassium à l'état d'hyposulfite de bismuth et de potassium est inévitablement entaché d'erreur, puisque, en même temps, il se précipite de l'hyposulfite de bismuth et de sodium; les conditions dans lesquelles ce corps a été obtenu étant les mêmes que celles indiquées par l'auteur pour le dosage (degré alcoolique, concentration des réactifs, etc...).

C'est, en effet, ce que prouvent les essais ci-dessous, qui ont été conduits rigoureusement suivant les indications de A. Carnot (1) :

(1) A. Carnot, *Traité d'analyse des substances minérales*, 1910, t. 3 p. 22-26.

Nos.	$Na^2S^2O^3$.	$BiCl^3$.	KCl dissout dans 5 cc. d'eau.	Alcool à 95°.	Iode N/10. Nombre de cc. employés.	Iode N/10. Nombre de cc. théoriquement nécessaires.	Différence.
1	10 cc Sol 20 0/0	10 cc. Sol. 10 0/0	0gr,3728	50 cc.	60cc,5	50 cc.	+ 10,5 cc.
2	10 cc. id.	5 cc. id.	0gr,300	100 cc.	54 cc.	40cc,2	+ 13,8 cc.
3	5 cc. Sol. 40 0/0	5 cc. Sol. 20 0 0	0gr,120	100 cc.	65 cc.	16cc,08	+ 48,92 cc.
4	5 cc. id.	5 cc. id.	0gr,240	100 cc.	67cc,5	32cc,16	+ 35,34 cc.
5	5 cc. id.	5 cc. id.	0gr,300	100 cc.	68cc,5	40cc,2	+ 28,3 cc.
6	5 cc. id.	5 cc. id.	0gr,300	50 cc.	60 cc.	40cc,2	+ 19,8 cc.
7	5 cc. id.	5 cc. id.	0gr,300	25 cc.	50cc,6	40cc,2	+ 10,4 cc.
8	5 cc. id.	5 cc. id.	0gr,4796	100 cc.	72cc,8	64cc,32	+ 8,48 cc.
9	5 cc. id.	5 cc. id.	0gr,4796	100 cc.	74cc,2	64cc,32	+ 9,88 cc.

Ces essais permettent de reconnaître :

1° Que les quantités de potassium évaluées dans les prises d'essai par cette méthode sont constamment trop élevées;

2° Que la concentration des réactifs fait varier dans le même sens la proportion du précipité (essais 2 et 5);

3° Que les volumes de solution $n/10$ d'iode employés au titrage de l'hyposulfite précipité ne varient pas proportionnellement aux poids de sel de potassium contenu dans la prise d'essai. C'est ainsi que des quantités de chlorure de potassium respectivement égales à $0^{gr},12$-$0^{gr},24$ ont nécessité pour le titrage de l'hyposulfite précipité dans ces deux cas d'une part 65 et de l'autre $67^{cc},5$ d'iode $n/10$, alors que ces quantités auraient dû être respectivement de 65 et de 2×65 (essais 3, 4, 5);

4° Que les résultats varient dans le même sens avec le volume d'alcool servant de précipitant, sans qu'il y ait toutefois proportionnalité (essais 5, 6 et 7);

5° Que des essais comparables à tous les points de vue ne donnent pas les mêmes résultats (essais 8 et 9).

De ces constatations, il résulte nécessairement que la méthode de Carnot est inapplicable au dosage des sels de potassium.

(Travail fait au Laboratoire de Chimie
de la Faculté de Pharmacie de Nancy.)

N° 86. — Sur l'oxydation chromique des différentes variétés de carbone et de houilles, par M. Daniel FLORENTIN.

(27.8.1922).

L'étude de la combustion rationnelle dans les différents foyers demande la connaissance de la teneur en carbone et hydrogène du combustible utilisé; cependant, à l'extrême rigueur, on peut se contenter de connaître sa teneur en carbone. Il serait donc particulièrement intéressant de posséder une méthode pratique et rapide de détermination du carbone dans les combustibles.

Or, on utilise généralement, dans ce but, soit la vieille mais très fidèle méthode de Dumas, soit encore la combustion dans la bombe de Mahler-Goutal, modifiée par M. Damour (1). Mais la première méthode est assez longue, quant à la seconde elle nécessite évidemment un appareillage spécial. Nous avons donc cherché s'il ne serait pas possible d'obtenir le résultat désiré en brûlant, en milieu sulfo-chromique, le combustible.

(1) Sur le dosage du carbone total dans les combustibles. E. DAMOUR et M. de la MORINIÈRE, *Revue de Métallurgie*, 1917, p. 789.

Dans ce but, noua nous sommes proposé de rechercher, avant toute chose, comment les différentes variétés de carbone s'oxydaient sous l'action du mélange sulfo-chromique.

Nous avons utilisé dans tous nos essais un appareil constitué par un petit ballon de 100 cc. de capacité, à large goulot, muni d'un bouchon rodé, percé de 3 ouvertures correspondant respectivement l'une à un petit entonnoir à brome (25 cc. de capacité), celle du centre à un petit réfrigérant ascendant à boules, la 3e, enfin, à un tube d'aspiration descendant jusqu'au fond du ballon. Le tube constituant l'extrémité du réfrigérant ascendant est recourbé 2 fois de façon à permettre d'adapter à sa suite un tube absorbant.

Le mode opératoire est le suivant : Un poids connu (environ 300 mgr.) de charbon est introduit dans le ballon, avec 10 cc. d'eau, puis on ajoute 10 gr. d'acide chromique pur. L'appareil est alors rebouché, le tube d'aspiration est mis en rapport avec un flacon laveur contenant une solution d'hydrate de baryte, et à l'extrémité du réfrigérant on adapte la série d'appareils suivants :

1° Un tube en U destiné à retenir la vapeur d'eau (ponce sulfurique);

2° Un barboteur de Maquenne, rempli de potasse liquide;

3° Un tube en U renfermant dans une branche des pastilles de potasses, dans l'autre de la ponce sulfurique;

4° Un tube de garde contenant de la ponce sulfurique;

5° Un aspirateur.

A l'aide de l'aspirateur on fait passer, pendant 10 minutes, un lent courant d'air décarbonaté, puis on pèse le système de tubes : barboteur-tube U, destiné à retenir CO^2. L'appareil étant rebranché et mis en légère aspiration, on introduit très lentement par l'entonnoir à brome 25 cc. d'acide sulfurique pur à 66° B. Généralement, après adjonction de quelques centimètres cubes d'acide, une réaction assez vive se déclare; il importe alors de fermer le robinet de la boule à brome; parfois même il est nécessaire de refroidir le ballon en le plongeant dans un récipient rempli d'eau froide. Après quelques minutes, la réaction se calme et on reprend l'adjonction d'acide sulfurique. Quand celui-ci a été entièrement ajouté, on commence à chauffer doucement le ballon à l'aide d'une petite flamme blanche de gaz, puis on augmente progressivement la flamme jusqu'à douce ébullition; quand le dégagement gazeux s'est arrêté, on cesse de chauffer et on fait passer, pendant quelques minutes, un lent courant d'air. On pèse alors le système barboteur-tube.

Nous avons ainsi opéré successivement sur les corps suivants :

Acide oxalique.
Acide tartrique.
Noir de fumée.
Graphite.
Coke.

Anthracite, contenant.	7.2 0/0	de matières	volatiles
Charbon de forge à...	18.2 0/0	—	—
Houille à	32 0/0	—	—

Nous avons dosé, d'autre part, le carbone de ces différents combustibles par le procédé Dumas.

Or, nous avons constaté, ainsi qu'on le voit en se reportant au tableau dans lequel sont consignés nos résultats, que, dans l'oxydation chromique du carbone ou des houilles, il y avait toujours un déficit sensible de carbone, si l'on ne tient compte que du carbone pesé à l'état de CO^2.

Nous avons donc recherché s'il ne se produisait pas dans la réaction de l'oxyde de carbone. L'expérience a vérifié cette hypothèse et nous avons constaté que, dans tous les cas, et même en variant le mode opératoire, il y avait production, pendant l'oxydation du carbone, d'une quantité assez importante de CO.

Nous avons dosé cet oxyde de carbone, soit dans l'air de l'aspirateur à l'aide de la méthode au sang qui, ainsi que nous l'avons déjà indiqué (1), est absolument spécifique, soit en faisant passer les gaz, après absorption de CO^2, sur une colonne d'oxyde de cuivre chauffée au rouge et en pesant l'anhydride carbonique produit. Les résultats obtenus par les deux méthodes ont d'ailleurs été absolument concordants.

Nous avons résumé dans le tableau ci-dessous les résultats de nos expériences.

L'examen de ce tableau montre que, si la production d'oxyde de carbone est constante, sa teneur dans les gaz dégagés est fort variable.

D'une façon générale, elle diminue avec la concentration de l'acide sulfurique (expérience n° 11) et augmente quand l'acide est fortement dilué (expérience n° 9). Mais elle varie également avec la vitesse de la réaction et peut atteindre, dans le cas des houilles grasses ou demi-grasses, une valeur fort élevée (expé-

(1) D. Florentin et H. Vandenberghe, Sur le dosage de faibles quantités d'oxyde de carbone dans l'air et les gaz de fumées, *Bull. Soc. Chim.*, 1921, t. 29, p. 316.

Nature du charbon.	Teneur en carbone 0/0.	Carbone 0/0 retrouvé à l'état de CO^2.	Carbone 0/0 retrouvé à l'état de CO.	Carbone total retrouvé.	Détails opératoires.
1. Acide oxalique cristallisé	19.00	19.00	Néant	19.00	5 gr. CrO^3 + 10 cc. Eau + 20 cc. SO^4H^2.
2. Acide tartrique.....	32.00	31.75	Néant	31.75	4 gr. CrO^3 + 2 cc. Eau + 12 cc. SO^4H^2.
3. Noir de fumée	96.10	90.96	2.20	93.16	10 gr. CrO^3 + 10 cc. H^2O + 25 cc. SO^4H^2, réaction trop vive.
4. — —	96.10	93.00	3.20	96.20	10 gr. CrO^3 + 10 cc. H^2O + 25 cc. SO^4H^2, réaction lente.
5. — —	96.10	91.50	4.00	95 50	Id.
6. Graphite.....	96.60	94.60	1.45	96.05	Id.
7. —	96.60	93.80	2.45	96.25	Id.
8. —	96.60	93.80	3.20	97.00	10 gr. CrO^3 + 10 cc. H^2O + 40 cc. SO^4H^2.
9. —	96.60	89.03	7.73	96.76	10 gr. CrO^3 + 10 cc. H^2O + 15 cc. SO^4H^2.
10. —	96.60	96.20	0.60	96.80	10 gr. CrO^3 + 10 cc. H^2O + 60 cc. SO^4H^2.
11. —	96.60	95.65	0.80	96.45	10 gr. CrO^3 + 10 cc. H^2O + 25 cc. SO^4H^2, concentré (1).
12. Coke	89.70	88.00	1.33	89.33	10 gr. CrO^3 + 10 cc. H^2O + 25 cc. SO^4H^2.
13. Anthracite	87.00	86.50	1.00	87.50	Id.
14. Charbon de forge....	84.10	76.55	7.55	84.10	10 gr. CrO^3 + 10 cc. H^2O + 25 cc. SO^4H^2.
15. — —	84.10	55.90	27.50	83.40	10 gr. CrO^3 + 10 cc. H^2O + 60 cc. SO^4H^2, emballement.
16. Houille	76.20	75.70	0.80	76.50	10 gr. CrO^3 + 10 cc. H^2O + 25 cc. SO^4H^2.

(1) Mélanges à parties égales d'acide sulfurique à 66° et d'oléum à 10 0/0 de SO^3.

rience n° 15) quand la réaction, qu'il est difficile de modérer, s'emballe.

En tout cas, elle n'est pas suffisamment constante pour qu'on puisse espérer fonder une méthode de dosage du carbone par seule pesée de l'anhydride carbonique; *il est absolument indispensable, pour avoir quelque précision, d'oxyder, au préalable, les gaz sur une colonne d'oxyde de cuivre portée au rouge* (1).

Cette remarque s'applique, bien entendu, à tous les procédés qui utilisent l'oxydation chromique pour doser le carbone et en particulier à un certain nombre de méthodes relatives au dosage du carbone dans les *aciers* et les *fontes*. Plusieurs auteurs ont déjà signalé, d'ailleurs, l'infidélité de ces méthodes, mais la plupart ont cru devoir attribuer la production de l'oxyde de carbone à la présence de carbure de fer. En réalité, nous voyons maintenant que la production de CO est inévitable, en l'absence de catalyseurs tout au moins, et tient à la nature même de la molécule du carbone.

Nous rappellerons, d'ailleurs, que A. Hofmann (2) a signalé la production d'oxyde de carbone dans l'action du chlorure de chaux sur le charbon de bois, et Muller (3) dans celle de l'acide nitrique sur le même corps.

En résumé, les faits précédents condamnent les méthodes d'analyse du carbone dans lesquelles on pèse le carbone à l'état de CO^2, après simple oxydation par voie humide.

Enfin, ils confirment l'existence d'une structure atomique du carbone telle que celle imaginée par Aschan (4); il est probable que, même par voie humide, l'oxydation de la molécule du carbone est précédée de la formation d'un complexe, tel que celui imaginé par Rhead et Wheeler pour expliquer les phénomènes observés lors de l'oxydation du carbone par l'oxygène gazeux.

(Laboratoire Municipal de Paris.)

(1) Les méthodes dans lesquelles on mesure le volume du gaz dégagé sont plus exactes par suite de l'identité des volumes moléculaires de CO et CO^2.

(2) *D. ch. G.*, 1913, t. 46, p. 2854.

(3) *Zeit. Angew. Chem.*, 1920, t. 33, p. 40.

(4) Voir la conférence que nous avons faite devant la Société chimique, le 26 mai 1922, sur la chimie du carbone.

SYNTHÈSES
AU MOYEN DE L'AMIDURE DE SODIUM

Conférence faite devant la Société chimique de France le 2 juin 1922.

Par M. A. HALLER
Membre de l'Institut.

M. le Président de la Société chimique de France a bien voulu me demander de donner, en une brève conférence, un aperçu des synthèses réalisées à la suite des recherches que nous avons effectuées en nous servant de l'amidure de sodium. J'ai d'autant plus volontiers déféré à ce désir que je considère qu'il y a avantage, pour l'histoire de la science, à ce que l'auteur fasse ressortir d'abord l'idée première qui a présidé à ses recherches, puis celles qu'une observation attentive des faits lui a suggérées au cours de ses expériences de laboratoire.

Il y a, de plus, intérêt à coordonner et à embrasser dans une vue d'ensemble les résultats enregistrés et à en dégager la philospohie.

Il convient enfin de signaler soi-même les lacunes inhérentes à toute œuvre personnelle et de longue haleine, ainsi que les erreurs auxquelles une interprétation, parfois trop hâtive, des phénomènes observés a conduit.

L'amidure de sodium, qu'on prépare assez facilement en faisant agir du gaz ammoniac sec sur du sodium fondu, est actuellement fourni par l'industrie qui le consomme en grandes quantités pour la production de l'indigo artificiel (1). Avant qu'il entrât dans le cadre de nos études il fut employé par d'autres savants, à diverses reprises et à des fins différentes, notamment par Titherley, la Société Meister Lucius et Bruning, Freund et Speyer, Brühl,

(1) Depuis trois ans, nos recherches ont été poursuivies avec un amidure gracieusement mis à notre disposition par la Société nationale des matières colorantes à laquelle nous adressons nos meilleurs remerciements.

Bamberger et Welter, etc. Nous l'avons substitué pour la première fois au sodium dans nos études sur l'alcoylation des cétones cycliques (1) : β-méthylcyclobexanone, menthone, thuyone, camphre, etc..., afin d'éviter la formation secondaire d'alcools cycliques sodés qui donnent lieu à des réactions parasitaires. On sait, en effet, que lorsqu'on traite une de ces cétones, par exemple le camphre, par du sodium, on obtient, outre du camphre sodé, du borneol sodé suivant la réaction :

$$2C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix}CH^2\\|\\CO\end{matrix}\right. + Na^2 = C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix}CHNa\\|\\CO\end{matrix}\right. + C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix}CHONa\\|\\CO\end{matrix}\right.$$

A partir de 1904 il fut utilisé par plusieurs auteurs, en particulier par L. Claisen et R. Feyerabend, Semmler, Bodroux et Taboury, Bouveault et Locquin, etc., soit pour des condensations, soit pour des réactions de rupture, soit enfin pour des réactions de substitution (2).

Dans l'exposé qui va suivre, nous ne nous préoccuperons pas de l'ordre dans lequel se sont fait jour les idées qui ont présidé successivement à nos recherches, ni de l'époque où nos résultats ont été publiés, nous réservant de mentionner ces idées à l'occasion de chacun des chapitres qui feront l'objet de cette conférence.

Pour la clarté de notre description, nous diviserons notre sujet en trois parties et chacune de ces parties en un certain nombre de chapitres.

La première partie comprendra des réactions de substitution appliquées à des molécules cétoniques et à des nitriles et comportera les chapitres suivants :

Chapitre I. — Alcoylation des cétones mixtes du type acétophénone et acétonaphtone.

Chapitre II. — Alcoylation des cétones aliphatiques.

Chapitre III. — Alcoylation du cyanure de benzyle.

Chapitre IV. — Action des éthers d'acides halogénés, de l'éther chlorocarbonique, des épihalohydrines et des chlorures acides sur les mêmes cétones sodées.

Dans la seconde partie sera exposée l'action des mêmes dérivés alcoylés sur diverses molécules cycliques.

(1) A. Haller, *C. R.*, 1904, t. **138**, p. 1139.

(2) Pour toute cette bibliographie, nous prions le lecteur de se rapporter à notre mémoire, avec Édouard Bauer, sur la préparation des trialcoylacétophénones paru dans les *Ann. Chim. Phys.* (8), 1913, t. **28**, p. 373.

Chapitre I. — Alcoylation du benzoyltriméthylène.

Chapitre II. — Alcoylation des cyclopentanones, de la thuyone, de l'isothuyone, de l'indanone.

Chapitre III. — Alcoylation du camphre.

Chapitre IV. — Alcoylation de la cyclohexanone, des α, β, γ-méthylcyclohexanones, de la menthone, etc.

La troisième partie sera consacrée au dédoublement ou à la rupture de différentes classes de cétones sous l'influence de l'amidure de sodium, ainsi qu'à certaines réactions de condensation que subissent les cétones allylées ou des dicétones en présence du même réactif. Elle comprendra :

Chapitre I. — Dédoublement des diarylcétones, des trialcoylacétophénones et des trialcoylacétonaphtones.

Chapitre II. — Dédoublement des hexalcoylacétones.

Chapitre III. — Dédoublement de dicétones.

Chapitre IV. — Dédoublement de cétones cycliques substituées.

Chapitre V. — Condensation en pyrrolidones des allyldialcoylacétophénones.

Chapitre VI. — Condensation de dicétones.

PREMIÈRE PARTIE

Chapitre I. — Alcoylation des cétones mixtes du type acétophénone et acétonaphtone.

A la suite de l'emploi réitéré fait par l'un de nous de l'amidure de sodium pour des réactions de substitution sur des cétones cycliques (1), Claisen et Feyerabend (2) firent quelques essais dans le même sens avec l'acétophénone et préparèrent notamment, par la même voie, de la mono- et de la diéthylacétophénone ainsi que de la monobenzylacétophénone. Pour ne pas empiéter sur nos propres recherches, ces savants se bornèrent à ces quelques réactions et ne poussèrent pas leurs études jusqu'à la formation des trialcoylacétophénones.

1° *Alcoylacétophénones.* — Avec notre regretté assistant et collaborateur, Édouard Bauer, nous avons entrepris la préparation de toute une série d'acétophénones substituées en traitant d'abord

(1) A. Haller, *C. R.*, 1904, t. **138**, p. 1139; 1905, t. **140**, p. 127 et 1626.
(2) Claisen et Feyerabend, *B. ch. G.*, 1905, t. **38**, p. 698.

la plus simple, C^6H^5-CO-CH^3, au sein de l'éther, ou du benzène, par de l'amidure de sodium finement pulvérisé et, une fois le dérivé sodé obtenu, par des iodures alcooliques.

On peut admettre que, dans le traitement des cétones par de l'amidure alcalin, il se forme soit le composé cétonique (I) soit le composé énolique (II) :

$$\text{I.} \qquad C^6H^5.CO.CH^3 + NH^2Na = C^6H^5.CO.CH^2Na + NH^3$$

$$\text{II.} \qquad C^6H^5.CO.CH^3 + NH^2Na = C^6H^5.\underset{\underset{ONa}{|}}{C}=CH^2 + NH^3$$

Si l'on fait agir sur les dérivés sodés obtenus des iodures alcooliques, c'est la forme I qui prévaut, tandis qu'en opérant avec des chlorures acides c'est au contraire la forme II qui guide la réaction.

On peut aussi n'adopter que la forme énolique et admettre, avec certains auteurs, qu'avec les iodures alcooliques il y a simple addition avec élimination subséquente d'iodure de sodium :

$$\text{III.} \qquad C^6H^5.\underset{\underset{ONa}{|}}{C}=CH^2 + CH^3I = C^6H^5.\underset{\underset{ONa.ICH^3}{|}}{C}=CH^2$$

$$\rightarrow C^6H^5.CO.CH^2.CH^3 + NaI.$$

Quoiqu'il en soit, en opérant dans les conditions indiquées, on obtient successivement des mono-, di- et trialcoylacétophénones, qu'on peut séparer par distillation fractionnée, si l'on se borne à l'emploi des iodures de méthyle et d'éthyle. Avec de l'iodure de propyle on isole bien de la monopropylacétophénone, mais il a été impossible de produire un dérivé dipropylé. Avec de l'iodure d'isobutyle il ne se forme que des produits de condensation de l'acétophénone : dypnone et composés cristallisés de Delacre. Pour réaliser la synthèse des homologues supérieurs des triméthyl et triéthylacétophénones, on a recours aux cétones $C^6H^5.CO.CH^2.C^nH^{2n+1}$ ou $C^6H^5COCH<^{R}_{R'}$ sur lesquelles on fait agir successivement l'amidure et les iodures alcooliques.

Cette méthode nous a permis de préparer les cétones mixtes les plus variées de la forme $C^6H^5.CO.CH<^{R}_{R'}$ ou $C^6H^5.COC<^{R}_{R'}{}_{R''}$.

Toutes ces cétones sont susceptibles de se combiner à l'hydroxylamine et à la semicarbazide et fournissent par réduction au moyen du sodium et de l'alcool absolu des alcools secondaires renfermant un atome de carbone asymétrique. Enfin toutes celles qui

répondent à la formule $C^6H^5.COC\begin{matrix}\diagup R\\ -R'\\ \diagdown R'\end{matrix}$ traitées, au sein de carbures benzéniques, par de l'amidure de sodium se scindent en généralen-amides d'acides trialcoylacétiques et carbure benzénique.

A côté des molécules du type acétophénone, dans lesquelles le groupement phényle est directement uni au carbonyle, on peut concevoir des cétones où ces groupements sont séparés du carbonyle par un ou plusieurs restes CH^2. Il en est ainsi des cétones :

Benzylacétone..... $C^6H^5.CH^2.CH^2.CO.CH^3$ (1)

Phényl-1-pentanone-3..... $C^6H^5.CH^2.CH^2.CO.CH^2.CH^3$ (1)

Diphényl-1.5-pentanone-3.... $C^6H^5.CH^2.CH^2.CO.CH^2.CH^2.C^6H^5$ (1)

auxquelles il faut ajouter toute une série de molécules récemment mises à l'étude par Mme Ramart et M. Albesco (2) et qui dérivent des benzylidèneacétophénones. Nous voulons parler des cétones de la forme :

$$\begin{matrix}C^6H^5\\ Ar\end{matrix}\!\!>CH.CH^2.CO.C^6H^5 \qquad \text{et} \qquad \begin{matrix}C^6H^5\\ Alc.\end{matrix}\!\!>CH.CH^2.CO.C^6H^5$$

qu'on obtient par la méthode de M. Kohler (3) en faisant agir les combinaisons organomagnésiennes sur les benzalacétophénones. A part la benzylacétophénone qui ne fournit que des produits résineux, toutes les autres donnent naissance, quand on les traite par de l'amidure de sodium et des iodures alcooliques, aux dérivés substitués que la théorie entrevoit.

Pour tous ces composés le terme ultime de l'alcoylation (en l'espèce méthylation) est toujours un dérivé tétrasubstitué, quand il existe de part et d'autre de CO deux groupes CH^2 et un dérivé disubstitué dans le cas des composés :

$$C^6H^5.CH^2.CH^2.CO.C^6H^5 \qquad \text{et} \qquad \begin{matrix}C^6H^5\\ R\end{matrix}\!\!>CH.CH^2.CO.C^6H^5$$

Ajoutons que les composés de la première forme :

$$C^6H^5.CH^2.C\begin{matrix}\diagup R\\ -\\ \diagdown R\end{matrix}CO.C\begin{matrix}\diagup R\\ -\\ \diagdown R\end{matrix}CH^2.C^6H^5$$

ne se combinent ni à l'hydroxylamine, ni à la semicarbazide;

2° *Alcoylacétonaphtones α et β.* — Elles ont été préparées dans

(1) A. Haller et Ed. Bauer, *Ann. Chim. Phys.* (8), 1913, t. **28**, p. 404.

(2) Mme Ramart-Lucas et M. G. Albesco, *C. R.*, 1922, t. **174**, p. 1289.

(3) Kohler, *Am. chem. Journ.*, t. **31**, p. 649.

Dérivés alcoylés de l'acétophénone.

Noms.	Formules.	Eb.	F.
1. Triméthylacétophénone (1)	$C^6H^5.CO.C(CH^3)^3$	224°	
2. Méthyléthylacétophénone	$C^6H^5.CO.CH\begin{cases}CH^3\\C^2H^5\end{cases}$	228-230°	
3. Diméthyléthylacétophénone	$C^6H^5.CO.C\begin{cases}(CH^3)^2\\C^2H^5\end{cases}$	112° sous 11^{mm}	
4. Diméthyl-*n*-propylacétophénone	$C^6H^5.CO.C\begin{cases}(CH^3)^2\\CH^2.CH^2.CH^3\end{cases}$	121-123° sous 10^{mm}	
5. Diméthylisopropylacétophénone	$C^6H^5.CO.C\begin{cases}(CH^3)^2\\CH(CH^3)^2\end{cases}$	125-126 — 11	
6. Diéthylacétophénone (2)	$C^6H^5.CO.CH=(C^2H^5)^2$	240-242°	
7. Méthyldiéthylacétophénone	$C^6H^5.CO.C\begin{cases}CH^3\\(C^2H^5)^2\end{cases}$	125-126° sous 11^{mm}	
8. Triéthylacétophénone	$C^6H^5.CO.C(C^2H^5)^3$	145-146 — 16	
9. Méthylpropylacétophénone	$C^6H^5.CO.CH\begin{cases}CH^3\\C^3H^7\end{cases}$	117-120 - 12	
10. [illegible]	[illegible]	[illegible]	

12. Méthyldipropylacétophénone (3)	$C^6H^5.CO.C\langle^{CH^3}_{(C^3H^7)^2}$	149-152	— 14
13. Diméthylisoamylacétophénone (4)	$C^6H^5.CO.C\langle^{(CH^3)^2}_{CH^2.CH^2.CH\langle^{CH^3}_{CH^3}}$	150-151	— 16
14. Monométhyldécylacétophénone	$C^6H^5.CO.CH\langle^{CH^3}_{C^{10}H^{21}}$	199-200	— 9
15. Diméthyldécylacétophénone	$C^6H^5.CO.C\langle^{(CH^3)^2}_{C^{10}H^{21}}$	198-199	— 9
16. Méthylbenzylacétophénone	$C^6H^5.CO.CH\langle^{CH^3}_{CH^2C^6H^5}$	180-186	— 11
17. Ethylbenzylacétophénone	$C^6H^5.CO.CH\langle^{C^2H^5}_{CH^2C^6H^5}$	191-192	— 17

(1) Déjà obtenue par Nef (*Ann. Chem.*, t. **30**, p. 316).

(2) Signalée par L. Claisen et Feyerabend (*D. Ch. G.*, t. **38**, p. 698).

(3) La cétone 12 a été préparée par M. Leroide (*Thèse*. Paris, 1921, p. 23).

(4) La diméthylisoamylacétophénone a été décrite par A. Haller et R. Cornubert (*C. R.*, 1914, t. **158**, p. 303). Toutes les autres cétones ont été préparées par A. Haller et Ed. Bauer.

Nota. — Les cétones 2, 9, 10, 19, 21, 22 se trouvent décrites dans la thèse de M. Dumesnil (*Ann. Chim.* (9), 1917, p. 73).

Noms.	Formules.	Eb.	F.
18. Diméthylbenzylacétophénone	$C^6H^5.CO.C\begin{cases}(CH^3)^2\\CH^2C^6H^5\end{cases}$	180-186 — 11	
19. Méthyléthylbenzylacétophénone	$C^6H^5.CO.C\begin{cases}CH^3\\C^2H^5\\CH^2C^6H^5\end{cases}$	201° sous 18mm	
20. Diéthylbenzylacétophénone	$C^6H^5.CO.C\begin{cases}(C^2H^5)^2\\CH^2C^6H^5\end{cases}$	190-200° sous 12mm	80°
21. Méthylpropylbenzylacétophénone	$C^6H^5.CO.C\begin{cases}CH^3\\C^3H^7\\CH^2C^6H^5\end{cases}$	235° sous 40mm	
22. Ethylpropylbenzylacétophénone	$C^6H^5.CO.C\begin{cases}C^2H^5\\C^3H^7\\CH^2C^6H^5\end{cases}$	223 — 20	52
23. Dibenzylacétophénone	$C^6H^5.CO.CH(CH^2C^6H^5)^2$	223 — 20	78
24. Méthyldibenzylacétophénone	$C^6H^5.CO.C\begin{cases}CH^3\\(CH^2C^6H^5)^2\end{cases}$	255-259° sous 11mm	61
25. Éthyldibenzylacétophénone	$C^6H^5.CO.C\begin{cases}C^2H^5\\(CH^2C^6H^5)^2\end{cases}$	258-259 — 13	67,68
[illegible]	[illegible]	[illegible]	

28. *p*-Xylyl ou *p*-méthobenzyl diméthylacétophénone..	$C^6H^5.CO.C\begin{cases}(CH^3)^2\\CH^2.C^6H^4CH^3\end{cases}$ *p*.	200-202 — 13	46°47
29. *p*-Méthoxybenzyldiméthylacétophénone.....	$C^6H^5.CO.C\begin{cases}(CH^3)^2\\CH^2.C^6H^4OCH^3\end{cases}$ *p*.		

Dérives allylés de l'acétophénone (A. Haller et Ed. Bauer).

Noms.	Formules.	Eb.	F.
30. Diallylacétophénone.....	$C^6H^5.CO.CH(C^3H^5)^2$	148-150° sous 18mm	
31. Triallylacétophénone.....	$C^6H^5.CO.C(C^3H^5)^3$	168-170 — 18	
32. Méthylallylacétophénone.....	$C^6H^5.CO.CH\begin{cases}CH^3\\C^3H^5\end{cases}$	130-132 — 13	
33. Diméthylallylacétophénone.....	$C^6H^5.CO.C\begin{cases}(CH^3)^2\\C^3H^5\end{cases}$	134-136 — 16	
34. Méthyléthylallylacétophénone.....	$C^6H^5.CO.C\begin{cases}CH^3\\C^2H^5\\C^3H^5\end{cases}$	140-142 — 16	

Noms.	Formules.	Eb.	F.
35. Diéthylallylacétophénone	$C^6H^5.CO.C\begin{cases}(C^2H^5)^2\\C^3H^5\end{cases}$	155-157 sous 14mm	
36. Méthyldiallylacétophénone	$C^6H^5.CO.C\begin{cases}CH^3\\(C^3H^5)^2\end{cases}$	155-156 — 14	
37. Ethyldiallylacétophénone	$C^6H^5.CO.C\begin{cases}C^2H^5\\(C^3H^5)\end{cases}$	160-162 — 14	
38. Méthylbenzylallylacétophénone	$C^6H^5.CO.C\begin{cases}CH^3\\CH^2C^6H^5\\C^3H^5\end{cases}$	205-208 — 17	

Dérivés des acétonaphtones α et β (V. Volmar) (1).

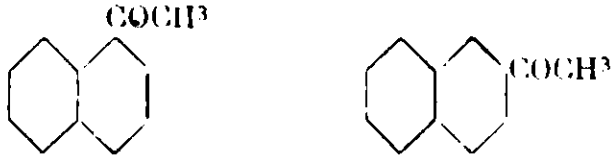
Noms.	Formules.	Eb.	F.
Série α.			
39. Ethylnaphtylcétone-α	$C^{10}H^7.CO.CH^2CH^3$ α	173-174° sous 14mm	
40. *n*-Propylnaphtylcétone-α	$C^{10}H^7.CO.CH^2.CH^2CH^3$	175-176 — 13	
41. Isopropylnaphtylcétone-α	$C^{10}H^7.CO.CH\begin{cases}CH^3\\[illegible]\end{cases}$	[illegible] — 14	

44. Diméthylbenzylacétonaphtone	$C^{10}H^7.CO.C\begin{cases}(CH^3)^2\\CH^2C^6H^5\end{cases}$	225-235 — 14	
45. Diméthylallylacétonaphtone	$C^{10}H^7.CO.C\begin{cases}(CH^3)^2\\C^3H^5\end{cases}$	198-201 — 14	
Série β.			
46. Ethylnaphtylcétone-β	$C^{10}H^7.CO.CH^2CH^3$ β		59
47. *n*-Propylnaphtylcétone-β	$C^{10}H^2.CO.CH^2.CH^2CH^3$		52
48. Isopropylnaphtylcétone-β	$C^{10}H^7.CO.CH\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases}$	176-181° sous 15mm	
49. Triméthylacétonaphtone	$C^{10}H^7.CO.C(CH^3)^3$	184-186 — 16	
50. Diméthyléthylacétonaphtone	$C^{10}H^7.CO.C\begin{cases}(CH^3)^2\\C^2H^5\end{cases}$	187-190 — 15	
51. Diméthylbenzylacétonaphtone	$C^{10}H^2.CO.C\begin{cases}(CH^3)\\CH^2C^6H^5\end{cases}$	332-240 — 14	
52. Diméthylallylacétonaphtone	$C^{10}H^7.CO.C\begin{cases}(CH^3)^2\\C^3H^5\end{cases}$	203-205 — 14	

NOTA. — Les corps représentés par les nos 39, 40, 41, 46, 47, 48 ont aussi été préparés par une autre méthode en particulier par M. Rousset (*Ann. Phys. Chim.* (3), t. **15**, p. 58 et t. **17**, p. 313.

(1) Tous ces dérivés figurent dans la thèse de M. V. Volmar, Paris, 1913.

notre laboratoire par M. V. Volmar, en s'adressant aux deux acétonaphtones α et β :



Le processus des réactions est le même. Les molécules mises au jour fournissent toutes des oximes ; mais les dérivés trialcoylés suivant qu'ils appartiennent à la série des acétonaphtones α ou β, se comportent différemment vis-à-vis de l'amidure de sodium, comme on le verra dans la suite (1);

3° *Allyl, allylalcoylacétophénones et allyldiméthylacétonaphtones α et β.* — Nous croyons devoir mentionner dans un paragraphe spécial la préparation de ces cétones mixtes non saturées.

En raison du caractère spécial de l'iodure d'allyle, ou peut-être simplement à cause de son poids moléculaire plus élevé que celui des iodures de méthyle et d'éthyle, il n'a pas été possible d'introduire directement le radical allyle soit dans l'acétophénone soit dans les acétonaphtones. Pour obtenir quelques-uns de ces dérivés, notamment les di- et triallylacétophénones (2), nous avons dû soder et allyler la monoallylacétophénone préparée au préalable par la méthode de H. W. Perkin (décomposition du beuzoylallylacétate d'éthyle (3).

Quant aux allylalcoylacétophénones et acétonaphtones, il a suffi de partir des alcoylacétophénones et acétonaphtones à chaîne aliphatique d'un nombre d'atomes de carbone supérieur à deux ou d'un dérivé dialcoylé pour que l'allylation s'effectue.

Comme les cétones à radical aliphatique saturé, les cétones allylées se combinent à l'hydroxylamine et peuvent être réduites par le sodium et l'alcool en alcools secondaires. En raison de leur caractère de molécules non saturées elles décolorent l'eau bromée, entrent en combinaison avec cet élément et sont susceptibles de s'additionner de l'hydrogène par la méthode de Sabatier-Senderens-Brochet pour donner naissance à des alcoylpropylcétones.

Elles se distinguent toutefois très nettement des cétones mixtes saturées par la propriété qu'elles possèdent de se condenser en *pyrrolidones* sous l'influence de l'amidure de sodium.

Nous réunissons dans les tableaux ci-dessus l'ensemble des cétones qui ont été préparées par la méthode décrite.

(1) V. Volmar, *Thèse Paris 21*, 1913.
(2) A. Haller et Ed. Bauer, *C. R.*, 1914, t. **158**, p. 825.
(3) H. W. Perkin, *Journ. chem. Soc.*, t. **45**, p. 185; t. **47**, p. 241.

Chapitre II. — Alcoylation des cétones aliphatiques

La facilité avec laquelle les cétones mixtes se prêtent à l'alcoylation nous a conduit, Ed. Bauer et moi, à tenter la même réaction avec les cétones grasses. Dans les acétophénones et -naphtones l'atome de carbone du noyau benzénique ou naphtalénique uni au groupement cétonique peut être considéré comme un atome tertiaire, d'où il résulte que la substitution d'un radical alcoolique par l'intermédiaire de l'amidure de sodium ne peut s'effectuer que sur le groupement aliphatique. Aussi, avant d'aborder l'étude des produits de substitution des cétones grasses à chaine linéraire, $R.CH^2.CO.CH^2.R$, nous avons cru devoir commencer celle des dérivés de la pinacoline, dans laquelle un des radicaux unis au carbonyle CO est un radical tertiaire-$C\equiv(CH^3)^3$. Au point de vue des aptitudes réactionnelles cette *triméthylacétone* $(CH^3)^3.C.CO.CH^3$ devait en effet se comporter comme l'acétophénone. Nos prévisions se sont justifiées. Au sein de l'éther anhydre la pinacoline donne, à l'ébullition, au bout de 1 à 3 heures, un dérivé sodé qui entre facilement en réaction avec les radicaux aliphatiques saturés ou non saturés, quel que soit leur poids moléculaire. On obtient successivement les mono, di et tridérivés $(CH^3)^3.C.CO.CHR$, $(CH^3)^3.C.CO.CHR^2$, $(CH^3)^3.C.CO.CR^3$, qu'on peut séparer par distillation fractionnée.

Il n'est toutefois pas nécessaire de s'adresser à une molécule $R^3.C.COCH^3$ pour produire des cétones aliphatiques ramifiées comme celles dérivées de la pinacoline. Si l'acétone ordinaire ne peut conduire au but cherché, en raison de la condensation qu'elle éprouve en oxyde de *mésityle* et *isophorone* lorsqu'on la chauffe avec de l'amidure de sodium (1), les diéthyl, dipropyl, diisopropylcétones, l'isovalérone, etc. réagissent facilement avec le réactif alcalin et le dérivé sodé formé fait la double décomposition avec les iodures alcooliques, qu'ils soient saturés ou non saturés.

Un assez grand nombre de ces cétones ont été étudiées tant au point de vue de leurs conditions de formation qu'au point de vue de certaines de leurs réactions. Leur étude a donné lieu aux observations suivantes :

1° A partir de la pentanone-3, toutes les cétones aliphatiques saturées renfermant dans le voisinage immédiat du groupement

(1) Titherley, *Journ. chem. Soc.*, 1894, t. **65**, p. 504; 1897, t. **71**, p. 460; 1901, t. **79**, p. 391; 1902, t. **81**, p. 1520; Meister Lucius et Bruning, *Chem. Centr.*, 1902, t. **2**, p. 1164.

fonctionnel CO, un ou deux restes CH^2 ou CHR, sont susceptibles d'être sodées par l'amidure et, par suite, de fournir des produits de substitution alcoylés, quand on traite le dérivé métallique par des iodures ou des bromures alcooliques.

2° La substitution des radicaux organiques est progressive et s'arrête au terme ultime d'alcoylation qui est celui des *hexaalcoylacétones* symétriques ou non symétriques :

$$R_2.R_1.R.C.CO.CR.R_1.R_2 \quad \text{ou} \quad R_2.R_1.R.C.CO.CR_3.R_4.R_5$$

3° Suivant le degré de substitution auquel on désire aboutir, on effectue l'opération au sein de l'éther anhydre ou au sein des carbures benzéniques. Quand on opère en milieu éthéré, la substitution s'arrête généralement au 3° stade, c.-à-d. aux composés :

$$R_2.R_1.R.C.CO.CH.R_3.R_4$$

L'introduction, dans la molécule, du quatrième radical, nécessite, suivant la lourdeur de l'iodure alcoolique, l'emploi des milieux benzénique, toluique ou xylénique, qui seuls favorisent la production préalable du dérivé sodé.

4° Dans toutes les substitutions auxquelles la pinacoline a été soumise, cette cétone s'est comportée comme l'acétophénone. On peut même ajouter que ses aptitudes réactionnelles sont plus étendues, puisqu'elle se prête à la préparation des dérivés allylés, alors que l'acétophénone ne se laisse pas allyler directement.

5° *Les hexaalcoylacétones*, quelles qu'elles soient ne refusent à réagir avec l'hydroxylamine, la semicarbazide et la phénylhydrazine, et, de toutes les pentaalcoylacétones, seule *la pentaméthylacétone* se combine à ces réactifs.

Ces combinaisons sont cependant des cétones saturées, car elles possèdent le pouvoir réfringent moléculaire théorique et sont facilement transformées en alcools secondaires.

Cette inaptitude à se combiner avec les réactifs caractéristiques des cétones ne peut s'interpréter que par un empêchement stérique.

6° Quelques-unes des cétones étudiées confirment, quant à leurs points d'ébullition, les régles déjà observées dans d'autres séries.

On sait, en effet, depuis longtemps, qu'à fonction et à poids moléculaires égaux, les combinaisons les plus ramifiées sont celles dont le point d'ébullition est le moins élevé (1).

(1) Voir à ce sujet les points d'ébullition de 10 cétones aliphatiques $C^9H^{18}O$ comparés au point d'ébullition de l'hexaméthylacétone. A. Haller et Ed. Bauer, *Ann. Chim.* (8) 1913, p. 348.

Nous donnons dans le tableau ci-dessous, les cétones préparées par notre méthode. Certaines d'entre elles ont été produites par des moyens différents, par divers auteurs. (Voir TABLEAU p. 1088.)

CHAPITRE III. — ALCOYLATION DU CYANURE DE BENZYLE

Dans le bref historique que nous avons fait au début de cette conférence, nous avons rappelé les recherches de MM. Bodroux et Taboury sur l'alcoylation du cyanure de benzyle par l'intermédiaire de l'amidure de sodium (1). Aussi, nous sommes-nous personnellement bornés, Ed. Bauer et moi (2), à préparer, par cette méthode, le dérivé diméthylé qui nous a servi de matière première pour arriver à l'alcool phényldiméthyléthylique $C^6H^5C\begin{cases}CH^3\\CH^2OH\\CH^3\end{cases}$ dont nous avons étudié les produits de déshydratation.

Cette même étude se poursuit dans notre laboratoire sur des homologues supérieurs, par M. Blondeau (3).

Nous nous bornerons à énumérer les cyanures de benzyle dialcoylés obtenus par cette voie tant par nos devanciers que par nous-mêmes et notre élève :

Noms.	Formules.	Eb.	
Cyanure de benzyle diméthylé ou phényldiméthylacétonitrile.	$C^6H^5.C\begin{cases}CH^3\\CN\ (2)\\CH^3\end{cases}$	114-116° s. 20mm	
Cyanure de benzyle méthyléthylé ou phénylméthyléthylacétonitrile.....	$C^6H^5.C\begin{cases}CH^3\ (3)\\CN\\C^2H^5\end{cases}$	119-120	15
Cyanure de benzyle diéthylé ou phényldiéthylacétonitrile.....	$C^6H^5.C\begin{cases}(C^2H^5)^2\ (1)\\CN\end{cases}$		
Cyanure de benzyle méthylé benzylé ou phénylméthylbenzylacétonitrile.....	$C^6H^5.C\begin{cases}CH^2C^6H^5\\CN\\CH^3\end{cases}$	201°	17

Tous ces nitriles fournissent par hydratation des amides, lesquels conduisent par hydrolyse aux acides et, par réduction par le sodium et l'alcool absolu, à un mélange d'amine et d'alcool primaire.

(1) BODROUX et TABOURY, *C. R.*, 1909, t. **150**, p. 131-132.

(2) A. HALLER et Ed. BAUER, *C. R.*, t. **155**, p. 1581; *Ann. Chim.* (9), 1918, t. 9, p. 5. Ce dérivé diméthylé avait déjà été obtenu par une autre voie par Wallach.

(3) J. BLONDEAU, *C. R.*, 1922, t. **174**, p. 1124.

Alcoylation des cétones aliphatiques.

Noms.	Formules.	Eb.
1. Méthyl-2-butanone-3 (1)	$(CH^3)^2.CH.CO.CH^2.CH^3$	115-119°
2. Diméthyl-2.4-butanone-3	$(CH^3)^2.CH.CO.CH(CH^3)^2$	123-124
3. Diméthyl-2.2-pentanone-3 (2)	$(CH^3)^3.C.CO.CH^2.CH^3$	124-126
4. Triméthyl-2.2.4-pentanone (3)	$(CH^3)^3.C.CO.CH(CH^3)^2$	133-135
5. Tétraméthyl-2.2.4.4-pentanone-3	$(CH^3)^3.C.CO.C(CH^3)^3$	150-151
6. Phényl-1-tétraméthyl-2.2.4.4-pentanone-3	$C^6H^5.CH^2.C\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases}CO.C(CH^3)^3$	139-144° sous 13^{mm}
7. Diphényl-1.5-tétraméthyl-2.2.4.4-pentanone-3	$C^6H^5.CH^2.C\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases}CO.C\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases}CH^2.C^6H^5$	203-208 — 10
8. Diméthyl-2.2-hexanone-3	$(CH^3)^3.C.CO.CH^2.CH^2.CH^3$	146-148°
9. Triméthyl-2.2.5-hexanone-3 (3)	$(CH^3)^3.C.CO.CH^2.CH(CH^3)^2$	157-158
10. Triméthyl-2.2.4-hexanone-3	$(CH^3)^3.C.CO.CH\begin{cases}CH^3\\C^2H^5\end{cases}$	155-156
11. Tétraméthyl-2.2.4.4-hexanone-3	$(CH^3)^3.C.CO.C\begin{cases}(CH^3)^2\\C^2H^5\end{cases}$	172-174

14. Triméthyl-2.4.4-hexanone-3	$(CH^3)^2.CH.CO.C\begin{cases}(CH^3)^2\\C^2H^5\end{cases}$	158-161
15. Tétraméthyl-3.3.5.5-heptanone-4.....	$\begin{matrix}(CH^3)^2\\C^2H^5\end{matrix}\!\!>C.CO.C\begin{cases}(CH^3)^2\\C^2H^5\end{cases}$	196-198
16. Éthyl-3-heptanone-4 (5).....	$(C^2H^5)^2.CH.CO.CH^2.CH^2.CH^3$	174-175
17. Diéthyl-3.5-heptanone-4 (5)	$(C^2H^5)^2.CH.CO.CH(C^2H^5)^2$	206-208
18. Triéthyl-3.3.5-heptanone-4 (5)	$(C^2H^5)^3.C.CO.CH(C^2H^5)^2$	237-238
19. Tétraéthyl-3.3.5.5-heptanone-4 (5)	$(C^2H^5)^3.C.CO.C(C^2H^5)^3$	274-275
20. Tétraméthyl-2.3.5.6-heptanone-4.....	$(CH^3)^2.CH.CH.CO.CH\begin{cases}CH(CH^3)^2\\CH^3\end{cases}$; CH^3	76-78° sous 13mm

(1) La méthyl-2-butanone-3 fut déjà préparée par une autre voie que la nôtre, par Poletayew (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 1309); par Nef, *Ann. chem.*, t. **310**, p. 324; par Senderens, *C. R.*, t. **148**, p. 929).

(2) Préparée par un autre procédé par Wischnegradsky (*Liebig's Ann.*, t. **178**, p. 104).

(3) Nef, *Liebig's Ann.*, t. **360**, p. 328.

(4) Nef, *Liebig's Ann.*, t. **318**, p. 167.

(5) Elles furent préparées par notre méthode au laboratoire de la Sorbonne, par M. Zerner (*C. R.*, t. **155**, p. 1599; *Mon. t. Ch.*, t. **32**, p. 677).

Noms.	Formules.	Eb.
21. Pentaméthyl-2.3.5.5.6-heptanone-4.....	$(CH^3)^2.CH.C(CH^3)^2.CO.C\begin{cases}CH(CH^3)^2\\CH^3\end{cases}$	88-89° sous 13mm
22. Hexaméthyl-2.3.3.5.5.6-heptanone.....	$(CH^3)^2.CH.C(CH^3)^2.CO.C(CH^3)^2.CH(CH^3)^2$	107-109 — 14

Dérivés allylés des cétones alphabétiques.

Noms.	Formules.	Eb.
23. Diméthyl-2.2-heptène-6-one-3.....	$(CH^3)^3.C.CO.CH^2.CH^2.CH=CH^2$	61-64° sous 14mm
24. Diméthyl-2.2-allyl-4-heptène-6-one-3.....	$(CH^3)^3.C.CO.CH\begin{cases}C^3H^5\\CH^2.CH=CH^2\end{cases}$	83-86 — 14
25. Triméthyl-2.4.4-heptène-6-one-3 (1).....	$(CH^3)^2.CH.CO.C\begin{cases}(CH^3)^2\\CH^2.CH=CH^2\end{cases}$	163-165°
26. Tétraméthyl-4.4.6.6-nonadiène-1.8-one (1).....	$CH^2=CH.CH^2.C\begin{cases}CH^3\\CO-\\CH^3\end{cases}-C\begin{cases}CH^3\\CH^2.CH=CH^2\\CH^3\end{cases}$	182-184

(1) Mlle Billon. Exp. inédites.

Chapitre IV

Les dérivés sodés des cétones entrent également en réaction avec des carbures dihalogénés de la série grasse et de la série aromatique, avec des épihalohydrines, des éthers chlorocarboniques, des éthers-sels d'acide halogénés et des chlorures acides.

Dans beaucoup des doubles décompositions observées les cétones sodées se comportent comme telles, alors que dans d'autres c'est sous la forme énolique qu'elles entrent en réaction.

1° *Préparation de dicétones substituées et de cétones halogénées* (1). — Les bromure et chlorobromure d'éthylène restent indifférents vis-à-vis de l'isopropylphénylcétone sodée quel que soit le dissolvant au sein duquel on essaie de provoquer la double décomposition.

Il n'en est pas de même des dibromure et chlorobromure de triméthylène.

Avec le dibromure et l'isopropylphénylcétone sodée, par exemple, la réaction se fait en deux phases : il se forme d'abord le dérivé monobromé :

$$C^6H^5.CO.C(CH^3)_2Na + CH^2Br.CH^2.CH^2Br$$

$$= C^6H^5.CO.C(CH^3)_2.CH^2.CH^2Br + BrNa$$

difficile à isoler à l'état pur, composé qui, en présence d'une seconde molécule de dérivé sodé, donne naissance à une dicétone :

$$C^6H^5.CO.C(CH^3)_2.CH^2.CH^2Br + Na.C(CH^3)_2.CO.C^6H^5$$

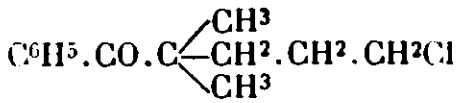
$$= C^6H^5.CO.C(CH^3)_2.CH^2.CH^2.C(CH^3)_2.CO.C^6H^5 + BrNa$$

qu'un traitement ultérieur avec de l'amidure de sodium transforme en diamide de l'acide tétraméthylpimélique.

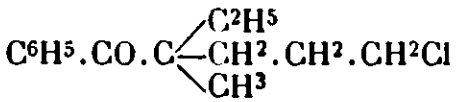
Si au bibromure on substitue du chlorobromure on réussit à limiter la réaction à la première phase et l'on isole le *2.2-benzoyl-*

(1) A. Haller et Ed. Bauer, *C. R.*, 1911, t. **152**, p. 1639.

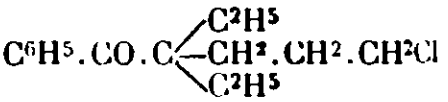
méthyl-5-chloropentane :



Cette réaction est générale. Elle nous a permis de préparer deux homologues répondant respectivement aux deux formules suivantes :

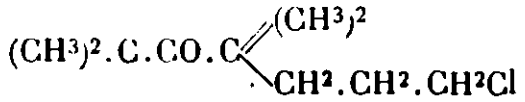


3.3-Benzoylméthyl-6-chlorohexane.

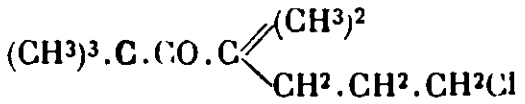


3.3-Benzoyléthyl-6-chlorohexane (1).

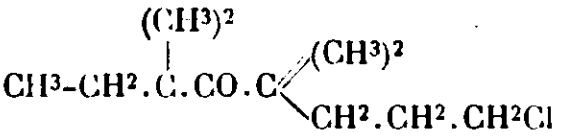
Appliquée à quelques cétones aliphatiques, elle a conduit Mlle Billon (2) à la préparation normale des cétones chlorées suivantes :



Triméthyl-2.4.4-chloro-7-heptanone-3..... 120° sous 20mm (Eb.)



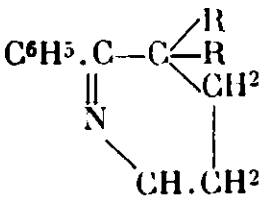
Tétraméthyl-2.2.4.4-chloro-7-heptanone-3.. 108-110° sous 12mm

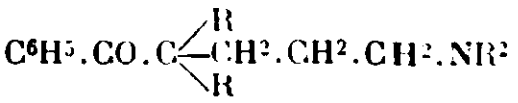


Tétraméthyl-3.3.5.5-chloro-8-octanone-4... 124° sous 16mm

Il est facile de se rendre compte que de semblables dérivés halogénés peuvent à leur tour être le point de départ de synthèses.

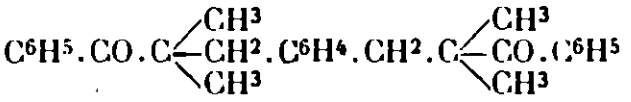
Nous avons déjà vu qu'ils permettent de préparer des dicétones. Nous citerons encore les synthèses que nous avons réalisées en faisant agir l'ammoniaque ou des amines sur les benzoylalcoylchloropentane et chlorohexane et qui ont abouti à la préparation de composés *hydropyridiques* (3) et à celle de *dialcoylamino-cétones* :





(1) A. Haller et Mme Ramart, *Ann. Chim.* (9) 1917, t. 8, p. 5.
(2) Mlle Billon, *C. R.*, 1922, t. 174, p. 1708.
(3) A. Haller et Mme Ramart, *loc. cit.*

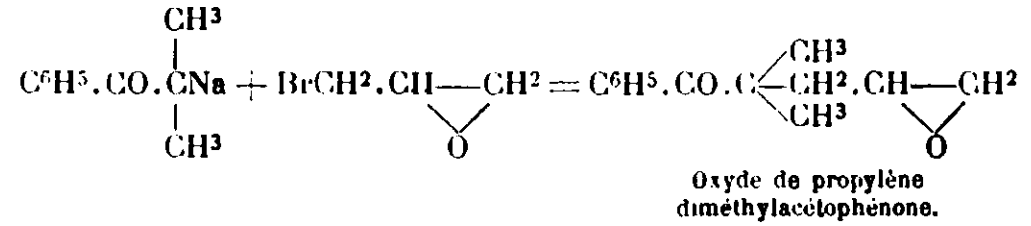
A côté de l'action des dibromure et chlorobromure de triméthylène nous devons signaler celle des différents bibromures de xylyle sur ces cétones sodées, action qui a conduit à la préparation des ortho, méta et para di- (méthyl-2-benzoyl-2-propyl) benzène avec leur cortège de dérivés (1) :



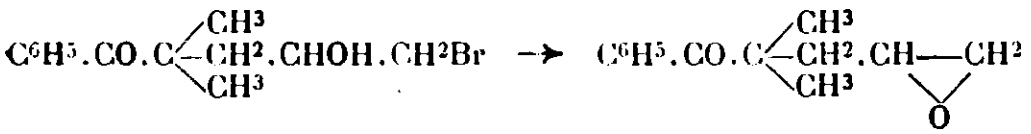
2° *Action des épihalohydrines sur les cétones sodées*(2). — En faisant entrer les épihalohydrines dans notre cycle de recherches notre but était de nous assurer si ces dérivés réagissent sur les cétones sodées par la fonction oxyéthylénique ou par le groupement halogéné.

Avec l'acétophénone sodée nous n'avons obtenu que des produits visqueux dont il a été impossible d'extraire un produit défini.

Vis-à-vis de l'isopropylphénylcétone sodée l'épichlorhydrine et l'épibromhydrique se comportent comme des halogénures d'alcoyles :



Ce composé prend aussi naissance quand on oxyde de l'allyldiméthylacétophénone par le permanganate de potasse (3) ou lorsqu'on traite le produit de l'action du brome sur la même cétone par de la potasse caustique :



En raison de sa double fonction cette molécule se prête à de nombreuses réactions sur lesquelles il nous est impossible d'insister.

3° *Action des acides halogénés sur les cétones sodées. Ethers-sels d'acides γ et δ cétoniques.* — On sait, par les recherches de M. Darzens, d'une part, et de M. Claisen, d'autre part, que lorsqu'on

(1) Ph. Dumesnil, *Ann. Chim.* (9), 1917, t. 8, p. 99.

(2) A. Haller et Mme Ramart, *C. R.*, 1914, t. 158, p. 1304; Expériences inédites.

(3) I. Meyerinck et A. Haller, *C. R.*, 1914, t. 158, p. 1957.

traite les cétones mélangées avec de l'éther monochloracétique, soit par de l'alcoolate de sodium (Darzeas), soit par de l'amidure de sodium (Claisen) on obtient ce que l'on appelle les éthers glycidiques.

Au cours d'autres recherches nous avons toutefois remarqué que les éthers-sels des acides gras iodés et parfois bromés, mis en présence des cétones sodées, réagissaient à la manière des iodures alcooliques en donnant naissance à des éthers-sels d'acides cétoniques.

C'est ainsi que les éthers iodacétiques entrent en réaction avec des homologues supérieurs de l'acétophénone pour fournir la série des éthers-sels des acides γ cétoniques suivants (1) :

Noms.	Formules.	Eb.
β-Benzoylbutanoate d'éthyle.....	$C^6H^5.CO.CH(CH^3).CH^2.CO^2C^2H^5$	168-170° s. 17mm
β-Benzoyl-β-méthylbutanoate d'éthyle.....	$C^6H^5.CO.C(CH^3)_2.CH^2.CO^2C^2H^5$ (2)	168-175 15
β-Benzoyl-β-pentanoate d'éthyle.....	$C^6H^5.CO.CH(C^2H^5).CH^2.CO^2C^2H^5$	170-181 17
β-Benzoyl-β-éthylpentanoate d'éthyle.....	$C^6H^5.CO.C(CH^2.CO^2C^2H^5)(C^2H^5)^2$	188-191 29
β-Benzoyl-β-méthylpentanoate d'éthyle.....	$C^6H^5.CO.CH(C^2H^5)(CH^3).CH^2.CO^2C^2H^5$	190-193 29

L'éther β-*iodopropionique* mis en présence de diverses cétones sodées réagit à la façon de l'éther iodacétique. En opérant avec l'isopropylphénylcétone et la propylphénylcétone sodées, nous avons opéré la synthèse des éthers δ-cétoniques ci-après :

Noms.	Formules.	Eb.
γ-Benzoyl, γ-méthyl ou 4-benzoyl-4-méthyl-valérianique.	$C^6H^5.CO.C(CH^3)_2.CH^2.CH^2.CO^2C^2H^5$	183° s. 13mm
γ-Benzol ou 4-benzoyl-caproique ...	$C^6H^5.CO.CH(C^2H^5).CH^2.CH^2.CO^2C^2H^5$	189-191° s. 15mm

(1) A. Haller et Mme Ramart, *C. R.*, 1914, t. 158, p. 195 et *Bull. Soc. Chim.* (4) 1916, t. 19, p. 137. Ce même acide est aussi un produit d'oxydation de la diméthylozypropylèneacétophénone.

(2) A. Haller et Ed. Bauer, *C. R.*, 1911, t. 153, p. 159.

4° *Action de l'éther chlorocarbonique sur les cétones sodées.* — Tandis que l'épibromhydrine et les éthers-sels des acides gras α et β-iodés réagissent sur les cétones sodées comme les éthers-haloides, pour former des dérivés en C, les éthers chlorocarboniques donnent naissance, dans les mêmes conditions et suivant les cétones, à des molécules à fonction énolique ou à un mélange d'éthers β-cétoniques et énoliques isomères.

Opère-t-on, en milieu benzénique, avec de l'isopropylphénylcétone sodée, on obtient très nettement, non pas de l'éther diméthylbenzoylacétique mais son isomère énolique :

Formule.	Eb.	F.
$C^6H^5.C(OCO^2C^2H^5)=C=(CH^3)$	135 s. 10^{mm}	41-42°

Phényl-1-carbéthoxy-1-diméthyl-2.2-éthylène
ou carbonate d'éthyle et de phényl-1-méthyle-2-propénol-1.1.

qu'une solution d'alcoolate de sodium scinde en carbovinate alcalin avec régénération d'isopropylphénylcétone.

Avec l'éthylphénylcétone et la propylphénylcétone deux sortes d'éthers prennent naissance suivant qu'une ou deux molécules d'éthers chloro-carboniques entrent en réaction. Les premiers sont exclusivement des composés énoliques et ont par suite les constitutions suivantes :

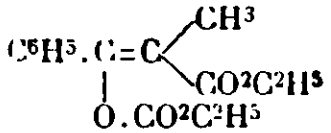
Phényl-1-carboxéthyl-1-propénol-1 ou carbonate d'éthyle et de phényl-1-propénol-1..... $C^6H^5.C(O.CO^2C^2H^5)=CH.CH^3$

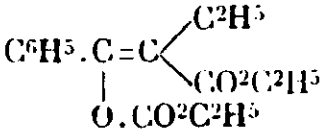
Phényl-1-carboxéthyl-1-buténol-1 ou carbonate d'éthyle et de phényl-1-buténol-1 ..... $C^6H^5.C(O.CO^2C^2H^5)=CH.CH^2.CH^3$

Ces molécules respectivement isomères avec les éthers méthyl et éthylbenzoylacétiques se dédoublent également sous l'influence de la soude alcoolique en carbovinates de sodium et cétones primitives.

Les seconds dérivés, qui accompagnent toujours ces éthers énoliques, possèdent à la fois la double fonction d'éthers cétoniques et d'éthers énoliques et constituent des isomères des éthers méthyl et éthylbenzoylmaloniques.

Ils ont respectivement pour formules :





ce qui en fait des éthers carboxéthyliques de l'α-méthyl et de l'α-éthyl-β-oxycinnamate d'éthyle. La soude alcoolique les dédouble en effet en benzoylméthyl et benzoyléthylacétates d'éthyle et carbovinate alcalin :

$$C^6H^5.\underset{\underset{O.CO^2C^2H^5}{|}}{C}=C\begin{cases}R\\CO^2C^6H^5\end{cases}+C^2H^5ONa$$

$$=C^6H^5.CO.CH\begin{cases}R\\CO^2C^2H^5\end{cases}+CO\begin{cases}ONa\\OC^2H^5\end{cases}+C^2H^5OH$$

Ces éthers à doubles fonctions se forment-ils en même temps que les corps exclusivement énoliques ou prennent-ils naissance aux dépens de ces derniers? C'est une question qui demande à être élucidée.

Un essai réalisé sur la pentaméthylacétone sodée dont la contexture correspond, dans une certaine mesure, à l'isopropylphénylcétone :

$$(CH^3)^3.C.CO.CH\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases}\qquad C^6H^5.CO.CH\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases}$$

Pentaméthylacétone. Isopropylphénylcétone.

a également permis de préparer avec l'éther chlorocarbonique un composé qui s'est révélé comme un éther énolique :

$$(CH^3)^3.C.\underset{\underset{O.CO^2C^2H^5}{|}}{C}=C(CH^3)^2$$

Triméthyl-2.2.4-carbéthoxy-3-pentone-3.

Par saponification, il régénère en effet la pentaméthylacétone et du carbovinate de sodium.

Vis-à-vis de l'acétophénone sodée dont la chaîne aliphatique renferme 3 atomes d'hydrogène, l'éther chlorocarbonique réagit en donnant des produits cétoniques et des composés à la fois cétoniques et énoliques. Nous avons, en effet, pu mettre en évidence du benzoylmalonate d'éthyle soluble dans la soude et son isomère le β-carbéthoxycinnamate d'éthyle, corps préparés par une autre voie et déjà décrits tous deux par Bernhard (1) :

$$C^6H^5.CO.CH\begin{cases}CO^2C^2H^5\\CO^2C^2H^5\end{cases}\qquad C^6H^5.\underset{\underset{OCO^2C^2H^5}{|}}{C}=CH.CO^2C^2H^5$$

Indépendamment de ces deux isomères, il se forme une troi-

(1) Bernhard, *Ann. der Chimie*, t. **282**, p. 166.

sième substance $C^{11}H^{14}O^4$, fondant à 78° dont la composition répond à celle de l'éther benzoylacétique plus une molécule d'eau. Saponifiée par de la potasse cette substance régénère de l'acétophénone (1).

Il est superflu d'ajouter que par traitement avec de la soude alcoolique le carbéthoxycinnamate d'éthyle se dédouble en benzoylacétate d'éthyle et carbovinate de sodium.

Il résulte de l'ensemble de ces essais qu'en partant des cétones mixtes et des éthers chlorocarboniques on réussit à préparer de l'éther benzoylacétique, de l'éther benzoylmalonique et des éthers alcoylbenzoylacétiques.

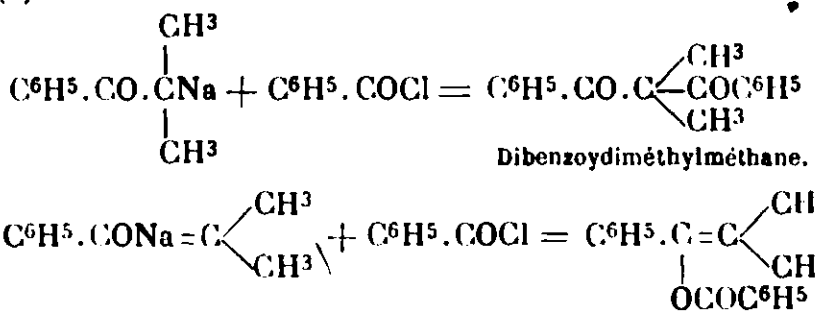
Pour caractériser les éthers benzoylacétiques substitués, nous avons eu recours à leurs oximes. A cette occasion nous avons relevé quelques erreurs commises par MM. Hantzsch et Miolati et avons démontré :

1° Que l'oxime de l'acide benzoyléthylacétique n'existe pas et que le produit signalé par ces chimistes n'est autre chose que de la *phényléthylisoxazolone*;

2° Que les éthers monoalcoyl- et dialcoylbenzoylacétiques donnent naissance à des phénylisoxazolones substituées, quand on les traite par du chlorhydrate d'hydroxylamine et de la potasse alcoolique;

3° Que ces mêmes éthers, soumis en solution alcoolique à l'action du sel de Crismer, fournissent par contre des oximes bien définies qui, par saponification de la fonction éther et acidification subséquente, se transforment en *phénylalcoylisoxazolone* (2).

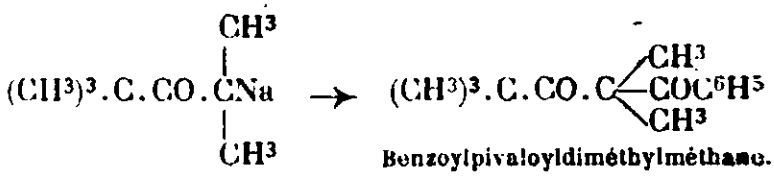
5° Le chlorure de benzoyle, en réagissant sur les cétones sodées, engendre tout à la fois des dicétones β et leurs isomères énoliques correspondants. Opère-t-on avec l'isopropylphénylcétone ou la pentaméthylacétone on isole, dans chacun des cas, les deux isomères (3) :



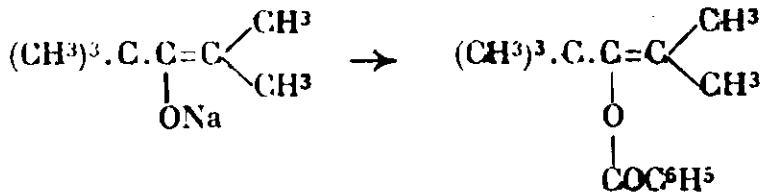
Dibenzoydiméthylméthane.

Benzoate de phényl-1-méthyl-2-propène-1-ol-1.

(1) A. Haller et Ed. Bauer, *C. R.*, 1911, t. **152**, p. 551-558.
(2) A. Haller et Ed. Bauer, *C. R.*, 1911, t. **152**, p. 1446-1450.

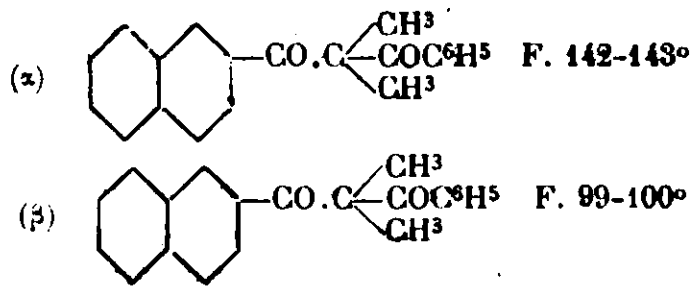


Benzoylpivaloyldiméthylméthane.



Benzoate de triméthyl-2.2,4-pentène-3-ol-3.

Les dicétones se combinent à l'hydroxylamine, tandis que leurs isomères restent insensibles à l'action de ce réactif. Ils sont par contre facilement saponifiés par la potasse alcoolique en benzoate alcalin et cétone primitive (1). En faisant réagir les chlorures de naphtoyle α et β, $C^{10}H^{7}.COCl$ sur l'isopropylphénylcétone, M. V. Volmar (2) a également observé la formation des deux formes cétoniques et énoliques, mais n'a pu isoler à l'état de pureté que les dicétones α et β ou benzoyl-naphtoyl (α ou β) diméthylméthane :



Des essais entrepris en vue de produire les mêmes dérivés en faisant réagir le chlorure de benzoyle sur l'isopropylnaphtylcétone n'ont pas réussi.

DEUXIÈME PARTIE

Dérivés de substitution de composés cycliques.

Chapitre I. — Dérivés du benzoyltriméthylène.

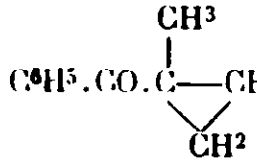
Découvert par H. W. Perkin (3) ce composé, lorsqu'il n'est pas bien sec, réagit au sein du benzène avec l'amidure de sodium en donnant de la benzamide et du triméthylène.

(1) A. Haller et Ed. Bauer, *C. R.*, 1911, t. **153**, p. 140.
(2) V. Volmar, *Thèse*, Paris, 1913, p. 77.
(3) H. W. Perkin, *J. Chem. Soc.*, t. **18**, p. 840.

Si, au contraire, on opère avec un produit et un milieu exempts d'humidité, l'amidure réagit à la manière ordinaire et fournit un dérivé sodé qui se prête aux substitutions avec les radicaux alcoylés.

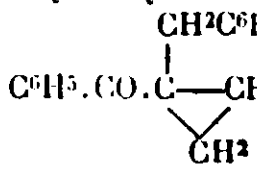
On a pu réaliser ainsi avec la plus grande facilité la synthèse des :

Benzoylméthyltriméthylène :



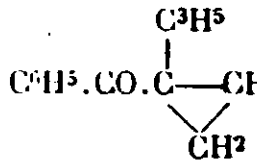
Eb. 127-128° s. 18mm

Benzoylbenzyltriméthylène :

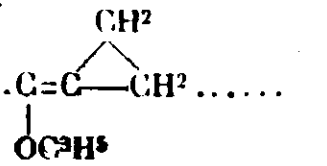


F. 33°,5 ..... 203-205 20

Benzoylallyltriméthylène :



ou



..... 136° 16

A part l'allylbenzoyltriméthylène qui, résistant à l'action de l'amidure de sodium, a peut-être une constitution énolique, les deux autres dérivés ont certainement conservé la forme cétonique (1).

Chapitre II. — Cyclopentanones, thuyone, isothuyone et indanone.

Dans le benzoyltriméthylène, le groupement CO ne fait point partie des noyaux triméthyléniques, mais est directement fixé sur ces noyaux. Il n'en est pas de même des composés que nous allons envisager où le radical fonctionnel des cétones fait partie intégrante des noyaux.

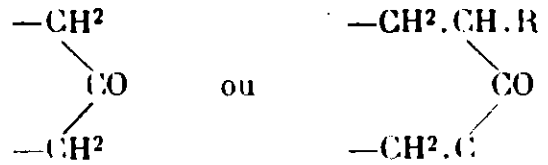
A la suite de nos recherches sur les cétones mixtes et aliphatiques nous sommes revenus à l'étude des cétones cycliques (2) afin de montrer que, dans *toute cétone cyclique saturée, les deux carbones avoisinant le radical* CO *peuvent échanger tout leur hydrogène contre les radicaux méthyle et allyle et, dans certains cas, contre d'autres radicaux hydrocarbonés.* En un mot, nous

(1) A. Haller et Eugène Benoist, *Ann. Chim.* (9), 1922, t. 17, p. 25.
(2) A. Haller, *C. R.*, 1913, t. 156, p. 1199.

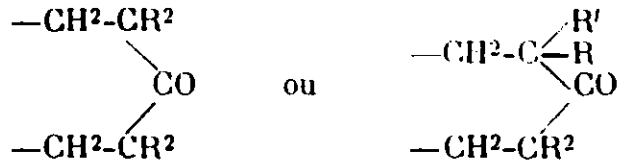
voulions faire voir qu'à l'égal des cétones aliphatiques et des cétones mixtes renfermant respectivement les complexes :

$$R.CH^2.CO.CH^2.R \quad \text{et} \quad Ar.CO.CH^2.R$$

toute molécule cyclique contenant le groupe :



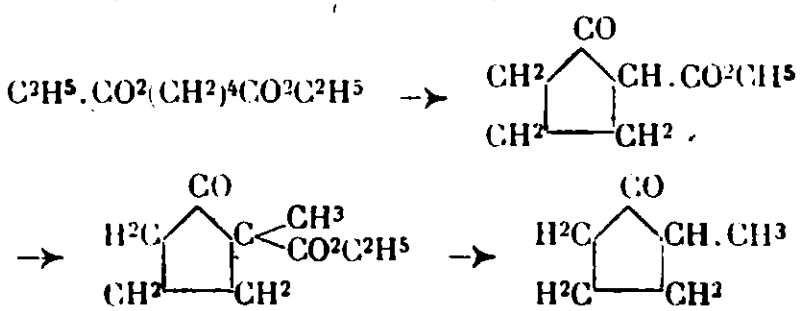
peut être transformée en un molécule :



Cyclopentanones et cyclohexanones rentrent dans le cadre de cette étude. La cyclopentanone la plus simple n'est guère apte aux opérations d'alcoylation, l'amidure de sodium ayant pour effet de provoquer la condensation de la cétone sur elle-même pour fournir de la cyclopentylidène-cyclopentanone. En prenant certaines précautions nous avons néanmoins réussi à préparer un peu de méthylcyclopentanone (1).

Comme nous l'avions déjà observé avec les cyclohexanones sur lesquelles l'amidure agit comme agent de condensation en produisant des cyclohexylidènecyclohexanones, on peut atténuer cette action en s'adressant aux cyclopentanones déjà substituées en α.

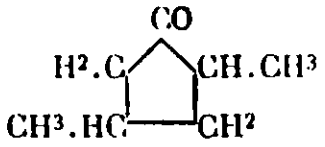
Nous avons opéré sur les deux méthylcyclopentanones α et α.β' La première a été préparée par la méthode de Dickmana (2) modifiée par Bouveault (3), méthode qui consiste à condenser, au moyen du sodium l'éther adipique en éther cyclopentanoae-carbonique. Ce dernier est sodé à froid avec de l'alcoolate alcalin, puis méthylé au moyen de l'iodure de méthyle.



(1) A. Haller et R. Cornubert, *C. R.*, 1914, t. **158**, p. 298; p. 1616.
(2) Dickmann, *D. ch. G.*, t. **27**, p. 102; *Ann. Chem.*, t. **317**, p. 78.
(3) Bouveault, *Bull. Soc. Ch.* (3), t. **21**, p. 1019.

L'éther cyclique est enfin chauffé avec de l'acide chlorhydrique concentré afin d'éliminer le groupement carboxéthyle.

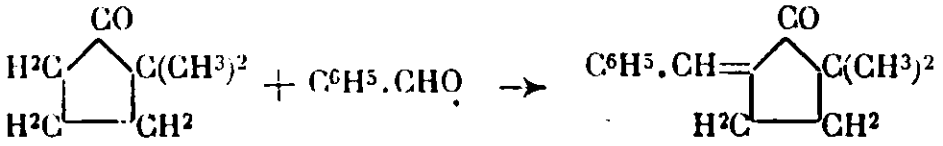
La seconde cétone a été obtenue avec l'éther β-méthyladipique actif et inactif que l'on a condensés au moyen de l'amidure de sodium en éther β'-cyclopentanonecarbonique qu'une méthylation ultérieure et une hydrolyse subséquente transforment en α.β'-diméthylcyclopentanone (1) :



Il est superflu d'ajouter que les éthers cyclopentanonecarboniques se prêtent très facilement à la préparation des homologues supérieurs des dérivés méthylés, comme l'un de nous l'a montré avec M. Desfontaines (2).

En présence des cyclopentanones α et α.β' méthylées, nous les avons alcoylées par l'intermédiaire de l'amidure et des iodures alcooliques.

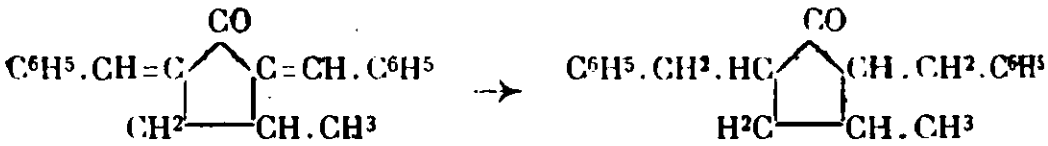
Dans nos publications aux Comptes rendus (3) nous avons admis, par raison de symétrie, qu'étant donnée une alcoylcyclopentanone α, une seconde substitution se produirait en α' et non sur l'atome de carbone déjà alcoylé. Or, il est probable, qu'avec les pentanones, le même phénomène se produit qu'avec les hexanones monoalcoylés en α, où le nouveau radical introduit se fixe sur ce même atome de carbone α déjà alcoylé. Nous nous proposons de montrer qu'il en est bien ainsi en condensant ces dérivés α.α bisubstitués qui renferment encore le complexe CH^2-CO-C, comme le camphre, avec de l'aldéhyde benzoïque :



L'alcoylation des cyclopentanones peut encore être effectuée partiellement par une autre voie. La cyclopentanone et son dérivé β méthylé renfermant le groupement $\overset{|}{C}H^2$-CO-$\overset{|}{C}H^2$ sont en effet susceptibles de donner naissance à des dérivés dibenzylidéniques (4) symétriques, quand on les traite par de l'alcoolate de

(1) A. Haller et Desfontaines, *C. R.*, t. **140**, p. 1207.
(2) A. Haller et M. Desfontaines, *loc. cit.*
(3) A. Haller et Cornubert, *loc. cit*; *C. R.*, t. **158**, p. 1739.
(4) Wallach, *D. ch. G.*, 1896, t. **29**, p. 1601.

sodium et de l'aldéhyde benzoïque et ces dérivés, hydrogénés en présence du nickel, aboutissent à des dibenzylpentanones symétriques. Nous avons effectué ces opérations avec la β-méthylcyclopentanone :

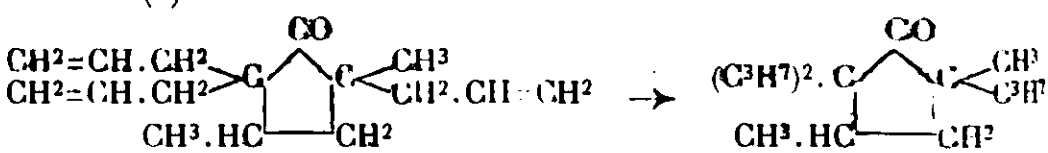


Sodé au moyen de l'amidure au sein du xylène, ce composé fournit avec de l'iodure de méthyle la *triméthyl-α.α'.β-dibenzyl-α α'-cyclopentanone* solide et cristallisée (1).

Nous avons déjà fait remarquer, à propos de l'acétophénone, que l'alcoylation des cétones devient de plus en plus laborieuse à mesure que le poids moléculaire du radical alcoolique augmente.

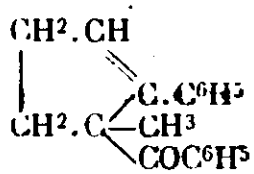
Le même phénomène se produit avec les cyclopentanones. Aussi est-il assez difficile de préparer directement des dérivés propylés.

Nous avons néanmoins réussi à produire un dérivé tripropylé en hydrogénant l'α.β'-diméthyl-α.α.α'-triallylpentanone au moyen de l'hydrogène, en présence de nickel réduit, par la méthode de Brochet (1) :



Toutes ces méthodes combinées nous ont, en résumé, conduit à mettre au jour les corps rassemblés dans les tableaux p. 1103 et 1104.

A cette série, il convient d'ajouter le benzoyl-1-phényl-2-méthyl-1. Δ^2-cyclopentène obtenu par Ed. Bauer par méthylation du cyclopentène-Δ^2. 1-benzoyl-2-phényle :



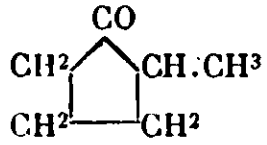
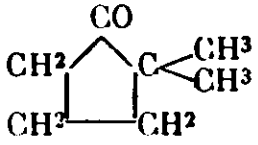
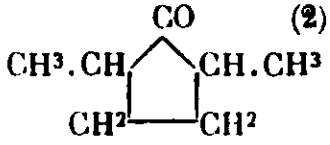
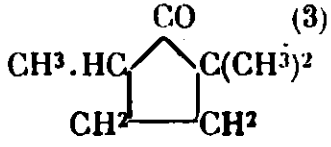
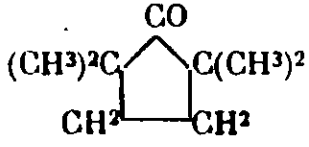
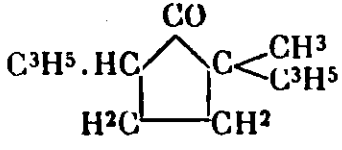
dont la synthèse a été réalisée en condensant le dibenzoylbutane-1.4 au moyen de l'amidure de sodium (2).

De l'ensemble des recherches que nous avons effectuées sur les cyclopentanones, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

1° Par suite d'une condensation sur elle-même, sous l'influence

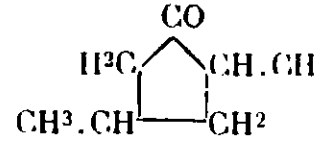
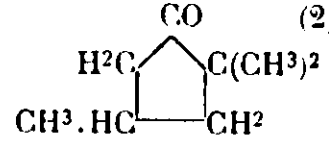
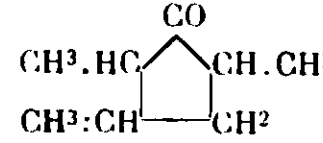
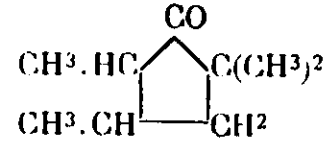
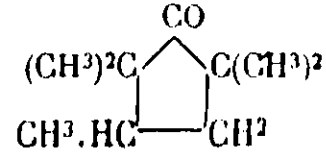
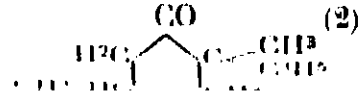
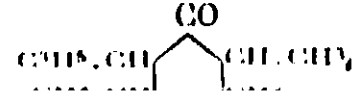
(1) Déjà préparée par Wallach (Eb. 140-141°) et par G. Blanc (Eb. 139°).
(2) Ed. Bauer, *Ann. Chim.*

Dérivés de la cyclopentanone.

Noms.	Formules.	Eb.
α-Méthylcyclopentanone (1).....		139° sous 763mm
α.α-Diméthylcyclopentanone.....	 ou  (2)	145-146° corr. — 765mm
ν.α.α'-Triméthylcyclopentanone.....	 (3)	151-152° corr.
α.α.α'.α'-Tétraméthylcyclopentanone.....		155-156° sous 760mm corr.
α-Méthyl-α.α'-diallylcyclopentanone.....		130° — 16

(1) Déjà préparée par Wallach (Eb. 140-141°) et par G. Blanc (139°).
(2) La première des deux formules demande à être établie expérimentalement.
(3) Déjà préparée par G. Blanc, *C. R.*, 1907, t. 144, p. 1356.

Dérivés de la β-méthylcyclopentanone.

Noms.	Formules.	Eb.
α.β'-Diméthylcyclopentanone (1).....		152°,5 sous 770mm corr. 152 (Blanc)
Triméthylcyclopentanone.....	 (2) ou 	158-159° sous 770mm
α.α.α'.β'-Tétraméthylcyclopentanone.....		165-166 — 770
α.α.α'.α'.β'-Pentaméthylcyclopentanone.....		170-171 — 770
α.β'-Diméthyl-α-allylcyclopentanone.....	 (2) ou 	84-85 — 11

α.β'-Diméthyl-α.α'.α'-triallylcyclopentanone.....	$CH^3.HC—CH^2$ CO $(C^3H^5)^2C$ C CH^3 C^3H^5 $CH^3.HC—CH^2$	140-141	— 14
α.β'-Diméthyltripropylcyclopentanone.....	CO $(C^3H^7)^2C$ C CH^3 C^3H^7 $CH^3.HC—CH^2$	145°	— 15
α.α'-Dibenzylcyclohexanone.....	CO $C^6H^5CH^2.CH$ $CH.CH^2C^6H^5$ $H^2C—CH^2$	232-233	— 17
α.α'.β'-Triméthyl-α.α'-dibenzylcyclopentanone...	CO CH^3 $C^6H^5CH^2$ C C CH^3 $CH^2C^6H^5$ $CH^3.CH—CH^2$	F. 74°	

(1) Déjà préparée par G. Blanc, *C. R.*, t. **144**, p. 1356 (1907).
(2) La première de chacune des deux formules demande à être établie expérimentalement.

de l'amidure, la cyclopentanone donne de très faibles rendements en dérivés alcoylés;

2° Il en est presque de même de la β-méthylcyclopentanone, qu'elle soit active ou inactive. Les rendements en α-dérivés sont cependant meilleurs;

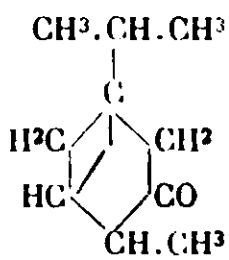
3° Pour opérer la substitution avec succès, il est nécessaire de partir d'une cyclopentanone déjà substituée en α une ou deux fois, et de faire agir ensuite l'iodure d'alcoyle sur le dérivé sodé. Ces composés préalablement α substitués s'obtiennent soit par la méthode de Dickmann-Bouveault, soit par hydrogénation de dérivés alcoylidéniques ou de dérivés allylés;

4° Comme nous le verrons plus loin, toutes les *ααα'α'-tétraalcoylcyclopentanones* chauffées au sein d'un carbure benzénique, avec de l'amidure de sodium, donnent naissance à des amides d'acides gras substitués qu'on peut considérer comme des acides tétraalcoyl- ou β-méthyltétraalcoylvalériques, suivant que l'on part d'une cyclopentanone ou d'une β-méthylcyclopentanone;

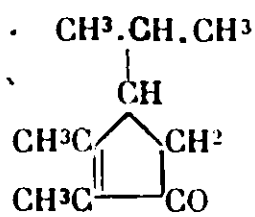
5° Les dérivés dibenzylidéniques ainsi que les dérivés allylés des cyclopentanones peuvent être transformés en composés saturés correspondants par hydrogénation en présence de nickel réduit (1).

Chapitre II. — Alcoylation des thuyone et isothuyone.

Ces cétones renferment, toutes deux, un noyau pentacarboné si l'on adopte les formules qu'on leur attribue :



Thuyone.



Isothuyone.

Si telle est la constitution des deux isomères, la thuyone doit pouvoir être alcoylée trois fois puisqu'elle renferme le complexe CH^3-CH-CO-CH^2 et l'isothuyone deux fois.

L'expérience a justifié ces prévisions.

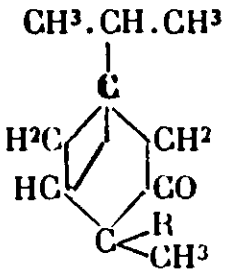
Les deux cétones entrent en réaction avec l'amidure, au sein de l'éther et les dérivés sodés obtenus permettent de préparer

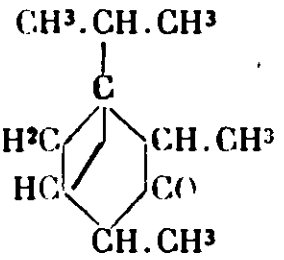
(1) A. Haller et R. Cornubert, *C. R.*, 1914, t. 158, p. 1739.

avec la thuyone les monoalcoylthuyones suivantes :

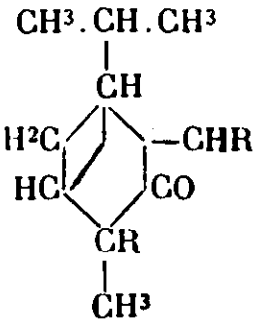
Noms.	Eb.	
Monométhylthuyone.....	90°	sous 16mm
Monoéthylthuyone.....	93-96°	— 13
Monopropylthuyone.....	107-110°	— 16
Menoallylthuyone.....	108-110	— 15

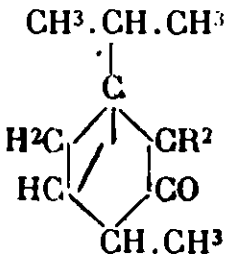
Pour ces dérivés, la même question se pose que pour les cyclopentanone et hexanone. Le radical substitué se fixe-t-il sur le carbone auquel se trouve déjà attaché un méthyle ou sur le groupement CH^2 symétrique au CO^2. En un mot, ces molécules ont-elles la constitution I ou II :

(I). 

(II). 

La constitution des dialcoylthuyones dépend naturellement de celle des dérivés monoalcoylés. Si ces derniers répondent à la formule I, les dialcoylthuyones ne pourront avoir que la constitution III, sinon :

(III). 

(IV). 

elles pourraient aussi être représentées par le schéma IV.

L'épreuve de la condensation de l'aldéhyde benzoïque avec ces monoalcoylthuyones permettra peut-être de trancher la question.

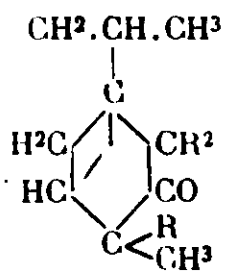
Les monométhyl et monallylthuyones soumises à un nouveau traitement à l'amidure et aux iodures de méthyle et d'allyle ont fourni les :

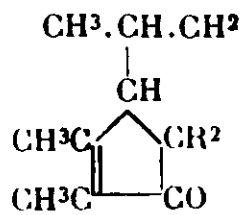
Noms.	Eb.	
Diméthylthuyone.....	92-94°	sous 12mm
Diallylthuyone.....	147,5-148°,5	— 18

(1) A. HALLER, *C. R.*, 1905, t. 140, p. 1626.

Des essais tentés pour obtenir une triméthylthuyone n'ayant pas abouti et considérant que la faculté substituante de l'iodure d'allyle dépasse celle de l'iodure de méthyle, nous avons fait réagir de l'iodure d'allyle sur la diallylthuyone sodée et avons réussi à obtenir la triallylthuyone, qui constitue un liquide visqueux bouillant à 173-175° sous 21 mm. La préexistence d'un groupement $CH^3CH.CO.CH^2$ dans la thuyone semble ainsi démontrée (1).

Quant à l'isothuyone, dans laquelle on reconnaît le groupement $=C-CO-CH^2$, elle a facilement fourni une diméthylthuyone bouillant à 120-122° sous 19 mm., et, péniblement, une monoallylthuyone distillant de 142 à 144° sous 18 mm. La production de cette dernière substance a été accompagnée de celle de produits visqueux indistillables. Les termes ultimes de l'alcoylation des deux cétones isomères peuvent donc se représenter par les formules (1) :





Grâce à la facilité avec laquelle l'amidure de sodium réagit sur la thuyone, il nous a été possible de préparer les dérivés suivants qui se distinguent par un pouvoir rotatoire spécifique particulièrement élevé (2) :

Noms.	Eb.	F.	
Benzylidènethuyone (3)...	176-178° sous 12mm		$[\alpha]_D = -590°8'$
Anisylidènethuyone	223-224 — 14	85°	$= -829,3'$
Pipéronylidènethuyone ...	— —	114	$= -765$

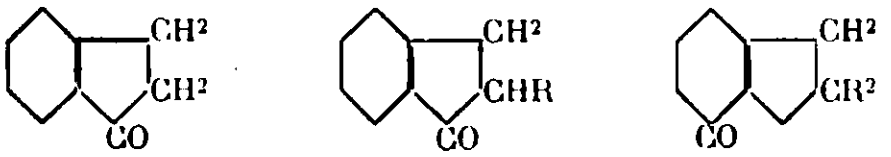
L'isothuyone est également susceptible de fournir, dans des conditions semblables, un dérivé benzylidénique cristallisé, fondant à 131-132°, mais ne déviant pas la lumière polarisée.

Chapitre III.

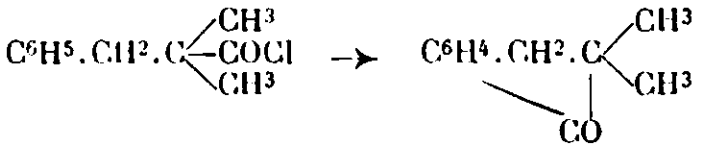
Comme sa formule l'indique, l'indanone I renferme un noyau benzénique et possède deux atomes de carbone en commun avec

(1) A. Haller, *C. R.*, 1913, t. 157, p. 965.
(2) A. Haller, *C. R.*, 1905, t. 140, p. 1626.
(3) Déjà préparée par Semmler; *D. ch. G.*, t. 36, p. 1367.

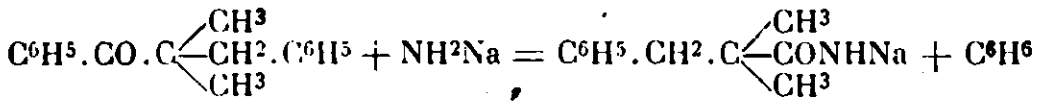
un noyau pentacarboné :



En raison de sa constitution, cette molécule doit être susceptible de donner avec l'amidure de sodium et les iodures alcooliques des dérivés monoalcoylés et dialcoylés (1). Nous avons, en effet, réussi à préparer la diméthylindanone par le processus ordinaire et ce composé, fondant à 44°, s'est trouvé identique avec celui provenant de la condensation du chlorure de l'acide αα-diméthylhydrocinnamique, sous l'influence du chlorure d'aluminium, par le procédé que S. Kipping (2) a appliqué à la production de l'indanone même :



Rappelons que l'acide diméthylhydrocinnamique est un acide du groupe pivalique et que nous l'avons obtenu, sous la forme d'amide par dédoublement de la benzyldiméthylacétophénone :



Chapitre IV. — Alcoylation du camphre.

Par sa robustesse, ses facultés réactionnelles, la grande variété de synthèses, souvent quantitatives, auxquelles il se prête et, disons-le, par son facile accès, le camphre est une matière première idéale pour le chercheur.

Ainsi que nous l'avons fait remarquer au début de cette conférence, c'est surtout à l'occasion de la préparation de dérivés où le camphre sodé intervient, que nous avons préconisé la substitution de l'amidure de sodium au métal alcalin pour la production du composé sodé. Il serait trop long, et par suite fastidieux, d'énumérer ici toutes les études auxquelles nous nous sommes livrés avec nos collaborateurs et nos élèves, et tous les corps à fonctions

(1) A. Haller et Ed. Bauer, *Ann. Chim.* (9), 1921, t. 16, p. 341.
(2) St. Kipping, *J. of Chem. Soc.*, 1894, p. 480.

variées que nous avons préparés avec, comme point de départ, le camphre sodé.

Nous nous bornerons à citer les dérivés mono et dialcoylés. On peut obtenir les premiers par différentes voies, mais nous ne retiendrons que les préparations effectuées en ayant recours au camphre sodé.

Notre premier mode d'obtention a consisté dans le traitement du camphre sodé, réalisé par la méthode de Baubigny, par des aldéhydes aromatiques :

$$\text{Ex.}\quad C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix}CHNa\\ |\\ CO\end{matrix}\right. + C^6H^5.CHO = C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix}C{=}CH.C^6H^5\\ |\\ CO\end{matrix}\right. + NaHO$$

Ces dérivés réduits par de l'amalgame de sodium engendrent des alcoylcamphres (1) $C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix}CHCH^2C^6H^5\\ |\\ CO\end{matrix}\right.$.

Les cétones aromatiques agissent de même en fournissant des corps non saturés que l'hydrogénation convertit encore en alcoylcamphres (2) :

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix}C{=}C<^{Ar}_{Ar}\\ |\\ CO\end{matrix}\right. \rightarrow C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix}CH.CH<^{Ar}_{Ar}\\ |\\ CO\end{matrix}\right.$$

Ces monoalcoylcamphres soumis à l'action de l'amidure de sodium et des iodures alcooliques fournissent des dialcoylcamphres. Cette substitution est toutefois laborieuse et ne conduit qu'à des dialcoylcamphres mixtes. Aussi vaut-il mieux faire agir directement les iodures alcooliques sur le camphre, sodé avec l'amidure, et épuiser cette action en reprenant à plusieurs reprises les produits isolés, les sodant à nouveau et alcoylant jusqu'à refus (3).

On a réalisé ainsi la synthèse d'un certain nombre de dialcoylcamphres qui se distinguent par les propriétés suivantes :

1° Tous ces composés peuvent être transformés en dialcoylcamphols quand on traite leurs solutions dans l'alcool absolu par du sodium ou de l'amalgame de sodium;

2° Seuls les monoalcoylcamphres ont la propriété de fournir des oximes, les dialcoylcamphres se refusent à entrer en réaction avec l'hydroxylamine;

(1) A. Haller, *C. R.*, 1891, t. 113, p. 22; 1899, t. 128, p. 1270.
(2) A. Haller et Ed. Bauer, *Ann. Chim.* (9), 1917, t. 8, p. 117.
(3) A. Haller et J. Louvrier, *Ann. Chim.* (9), 1918, t. 9, p. 189.

3° Les oximes des monoalcoylcamphres peuvent être transformées sous l'influence de l'acide chlorhydrique, ou du chlorure d'acétyle, en acides alcoylcampholéniques ;

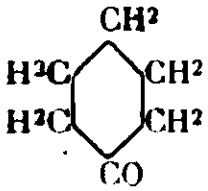
4° Les dialcoylcamphres, chauffés au sein du toluène ou du xylène avec de l'amidure de sodium, subissent la rupture d'un des noyaux pentaméthyléniques et donnent naissance à des dialcoylcampholamides.

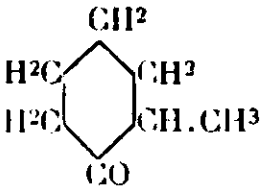
Nous ne donnons dans le tableau ci-dessous que la liste des dérivés dialcoylés en raison des réactions auxquelles ils se prêtent avec l'amidure de sodium :

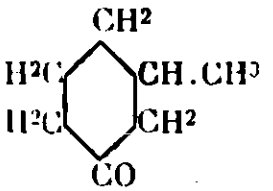
Noms.	Formule.	Eb.	F.
Diméthylcamphre.....	$C^3H^{14}\begin{cases}C(CH^3)^2\\ \mid\\ CO\end{cases}$	106° sous 11^{mm}	
Diéthylcamphre.....		132-133° — 14	
Méthyléthylcamphre..		112-114 — 11	
Diallylcamphre.....		155° — 16	
Dipropylcamphre.....		157 — 14	
Dibenzylcamphre.....		255 — 12	103°
Ethylbenzylcamphre..		193 — 11	

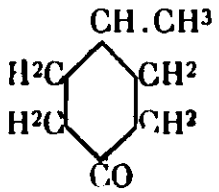
Chapitre V. — Alcoylation des cyclohexanones.

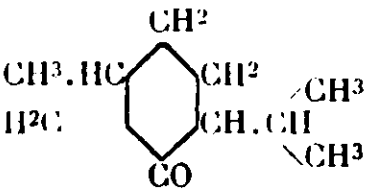
Les cyclohexanones qui nous ont servi de matières premières pour nos recherches sont les suivantes :


Cyclohexanone.


α-Méthyl-cyclohexanone.


β-Méthyl-cyclohexanone.


γ-Méthyl-cyclohexanone.


Menthone.

Nos premières études ont porté sur l'alcoylation de la menthone (1) et ont été suivies de celles sur l'alcoylation de la β-méthylcyclohexanone active dérivée de la pulégone (2). Elles ont abouti à la synthèse de la menthone (3) réalisée avec cette même β-méthyl-

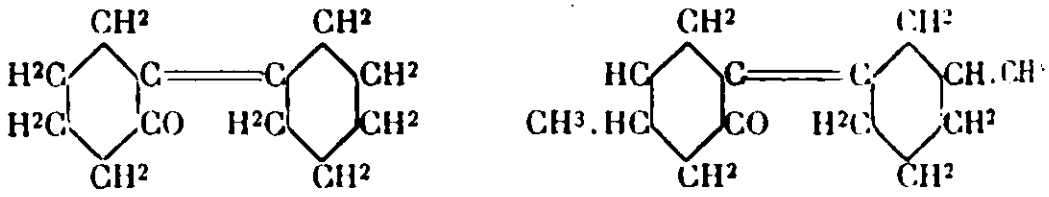
(1) A. Haller, *C. R.*, 1904, t. **138**, p. 1139.
(2) A. Haller, *C. R.*, 1905, t. **140**, p. 127.
(3) A. Haller et C. Martine, *C. R.*, 1905, t. **140**, p. 130.

cyclohexanone que nous avons sodée avec l'amidure, puis traitée par de l'iodure d'isopropyle. La menthone a conduit au menthol, qui, au pouvoir rotatoire près, s'est trouvé identique au menthol naturel.

1° *Dérivés de la cyclohexanone et de l'α-méthylcyclohexanone.*— L'alcoylation des cyclohexanones s'effectue généralement au sein de l'éther anhydre, pour les premières substitutions, mais nécessite l'emploi d'un milieu à point d'ébullition plus élevé quand on cherche à introduire dans la molécule les derniers des 4 radicaux alcooliques. Elle se poursuit graduellement en passant par les dérivés mono, bi, tri, pour aboutir finalement au composé tétrasubstitué.

Quand on opère sur de grandes quantités de matière, on peut, naturellement, arrêter l'action à un stade déterminé et séparer ensuite par distillation fractionnée, le produit que l'on désire isoler. Cette séparation, surtout lorsqu'il s'agit des dérivés méthylés, est assez laborieuse en raison du peu d'écart qui existe entre les points d'ébullition des produits homologues obtenus. Il va sans dire que le terme ultime de la substitution, le tétra dérivé, peut être réalisé sans coup férir, en épuisant l'action de l'amidure sur le cyclodérivé et en opérant, comme nous l'avons indiqué plus haut, non plus au sens de l'éther anhydre, mais en milieu benzénique, toluénique, voire même xylénique.

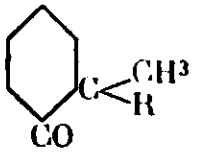
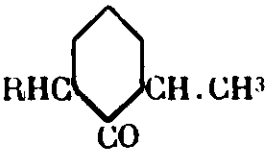
Ajoutons encore que la mise en œuvre des iodures de méthyle et d'allyle aboutit à des rendements satisfaisants, tandis que celle d'homologues supérieurs donne des résultats moins bons, à moins qu'on ne s'adresse à une cyclohexanone déjà substituée en α. Nous avons, en effet, reconnu que l'action de l'amidure sur la cyclohexanone, les méthylcyclohexanone-α, β et γ, avait pour effet de provoquer la condensation de ces cétones sur elles-mêmes pour donner des cyclohexylidènecyclohexanones à point d'ébullition très élevé :



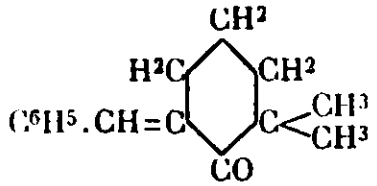
Relativement faible avec l'α-méthylcyclohexanone, elle est plus forte avec la β, s'accentue avec la γ et atteint son maximum avec la cyclohexanone non substituée.

Parmi les dérivés bisubstitués en α, qu'ils soient préparés en partant de la cyclohexanone ou de l'α-méthylcyclohexanone, les diméthyl et méthyléthylcyclohexanones peuvent avoir l'une ou

l'autre des deux formules de constitution :

(I).  (II). 

En ce qui concerne la diméthylcyclohexanone, nous avons cherché à trancher la question en soumettant cette cétone préalablement sodée à l'action de l'aldéhyde benzoïque, afin d'obtenir un dérivé benzylidénique que seule une diméthylcyclohexanone dissymétrique (1) est susceptible d'engendrer :



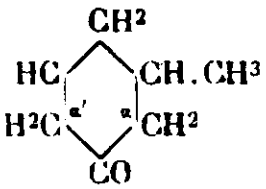
Comme nous avons opéré sur peu de substance et que la quantité de composé cristallisé obtenu (F. 78°) était très faible, nous avons conclu à la production, dans les conditions où nous avons opéré, d'un mélange des deux isomères où le dérivé-α.α, c'est-à-dire le symétrique, domine (1). Nous avons naturellement étendu nos conclusions à tous les dérivés dialcoylés préparés par la même méthode, nous réservant de soumettre plus tard ces dérivés au même contrôle.

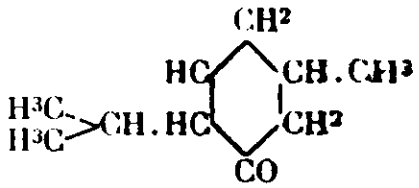
Au cours de la guerre, MM. K. v. Auwers et Krollpfeiffer (2), ont répété nos expériences et ont isolé, en quantités plus notables que nous, le produit de condensation de l'aldéhyde benzoïque avec la diméthylcyclohexanone, lui ont attribué le point de fusion 82-83° et ont conclu que ce dérivé diméthylé avait une forme dissymétrique. Cependant, comme ils ont eu soin de soumettre à la même épreuve, de la diméthylcyclohexanone-α.α', préparée par une autre voie, et que cet isomère a de même fourni des produits de condensation avec l'aldéhyde benzoïque, la question de savoir si le dérivé diméthylé de substitution obtenu par nous n'est pas un mélange des deux isomères reste ouverte. Quoi qu'il en soit, nous avons repris nos expériences (3) en 1920 et sur la diméthyl et sur la méthyléthylcyclohexanone obtenues toutes deux en partant de l'α-méthylcyclohexanone. Les résultats obtenus avec la première confirment ceux de MM. v. Auwers et Krollpfeiffer. La majeure partie des cétones disubstituées se comporte comme des dérivés α.α, mais à côté des produits de condensation avec l'aldé-

(1) A. Haller et R. Cornubert, *C. R.*, t. **157**, p. 180.
(2) K. von Auwers et Krollpfeiffer, *D. ch. G.*, 1915, t. **48**, p. 1226.
(3) A. Haller et Cornubert, *C. R.*, 1920, t. **170**, p. 700 et p. 973.

hyde benzoïque, il s'en forme, en quantités non négligeables, d'autres de poids moléculaires plus élevés et dont la genèse et la constitution n'ont pu être établies. C'est ainsi qu'avec la diméthylcyclohexanone on obtient, outre le dérivé benzylidénique normal, fondant à 82-83°, deux autres composés bien cristallisés fondant respectivement à 117-118° et 188-190° et répondant tous deux à la formule $C^{22}H^{24}O^2$. Avec l'éthylméthylcyclohexanone, il se forme également à côté du dérivé benzylidénique normal de point de fusion 78-78°,5 un composé $C^{23}H^{26}O^2$, qui est l'homologue de $C^{22}H^{24}O^2$.

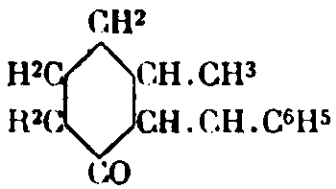
2° *Dérivés de la β-méthylcyclohexanone. Menthone.* — Dans cette molécule, deux positions peuvent être envisagées pour les premières substitutions, les positions α et α' :





La synthèse, qu'après Leser, nous avons effectuée (par une autre voie que ce savant), C. Martine et moi, de la menthone, ne laisse planer aucun doute sur la position α' que prend le radical isopropyle introduit dans la β-méthylcyclohexanone sodée.

Nous basant sur la formule de constitution de cette menthone, il est légitime que nous attribuions à tous les dérivés monoalcoylés obtenus en partant de la β-méthyl-cyclohexanone une constitution calquée sur celle de la menthone. Tous ces composés seront des α' dérivés β méthylés de cette cétone cyclique. Il est probable que lors d'une seconde substitution le radical introduit occupera également la même place et se rangera à côté du premier à la condition que ce dernier ne soit pas trop lourd. Pour trancher la question, il faut que nous revenions sur ce sujet et que nous repréparions les dérivés diméthylé, méthyle éthylé, diéthylé et que nous nous assurions que ces composés sont susceptibles de se condenser avec l'aldéhyde benzoïque pour donner les molécules de la forme :

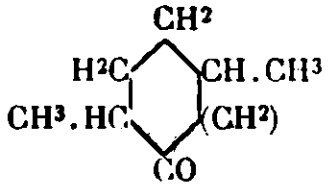


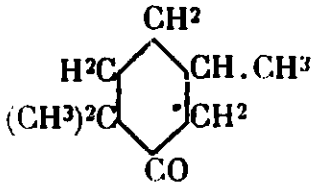
Ce que nous n'ignorons pas, pour le moment, c'est que la menthone qui est une *β-méthyl-α'-isopropylcyclohexanone*, soumise à l'action de l'amidure de sodium, et subséquemment à celle des iodures alcooliques, fournit des dérivés α, car aucune des men-

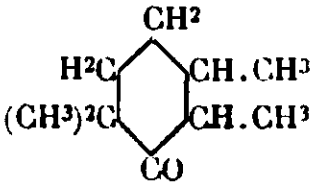
thones monoalcoylées ne fournit de dérivés benzylidéniques (1). Nous sommes par conséquent porté à croire que *dans nos molécules cycliques la bialcoylation sur un même atome de carbone ne se réalise que lorsque les radicaux déjà substitués ou à substituer ne dépassent pas un certain poids moléculaire.* Dans la menthone, le radical isopropyle dépasse ce poids, de sorte que la substitution se porte de préférence sur le radical CH^2 qui est en α par rapport à CO.

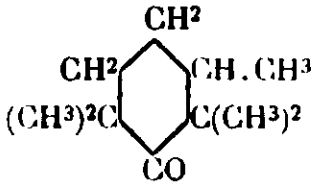
Pour vérifier cette hypothèse, des expériences sont en cours avec la carvomenthone qui renferme le groupement $\overset{CH^3}{\underset{|}{CH}}-CO-\underset{|}{CH^2}$ au lieu du complexe $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>CH.\underset{|}{CH}.CO.\underset{|}{CH^2}$ dont la menthone est pourvue.

Pour en revenir à la β-méthylcyclohexanone nous pensons que la méthylation et probablement aussi l'éthylation successives de cette molécule donnent lieu à la formation des dérivés suivants (2).

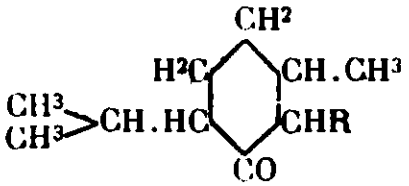

Diméthyl-β.α'-cyclohexanone.

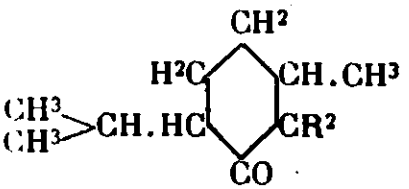

Triméthyl-β.α'.α'-cyclohexanone.


Tétraméthyl-β.α.α'.α'-cyclohexanone.


Pentaméthyl-β.α.α.α'α'-cyclohexanone.

D'après ce qui a été exposé plus haut, les menthones monoalcoylées et probablement aussi tes dialcoylées ne peuvent avoir que les formules (3).





Nous avons vainement tenté la préparation de la triméthylmenthone, mais avons réussi à produire de la triallylmenthone ou β-méthyl-α.α.α'-triallyl α'-isopropylcyclohexanone. Les 4 atomes

(1) A. Haller, *C. R.*, t. 138, p. 1139 et C. Martine, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1904, p. 90.
(2) A. Haller, *C. R.*, 1905, t. 140, p. 127.
(3) A. Haller, *C. R.*, t. 156, p. 1199.

d'hydrogène du groupement $H^2C\text{-}CO\text{-}CH^2$.$H^2C.CO.CH^2$ de la β-méthylcyclohexanone sont ainsi substitués ;

3° *Dérivés alcoylés de la γ-méthylcyclohexanone* (1). Composé symétrique renfermant comme le cyclohexanone simple le complexe $CH^2\text{-}CO\text{-}CH^2$, cette molécule se comporte comme cette dernière cétone vis-à-vis de l'amidure de sodium et des iodures alcooliques.

En attendant que nous en ayons fait la preuve expérimentalement, nous admettrons que, par analogie, les dérivés dialcoylés, au lieu d'être symétriques, sont dissymétriques et renferment le groupement $R^2C.CO.CH^2$.

Conclusions.

1° Toutes les cyclohexanones étudiées, traitées au sein d'un solvant sec et neutre, par de l'amidure de sodium et des iodures alcooliques, sont susceptibles de fournir avec des rendements divers des mono-, bi-, tri- et tétrasubstitués ;

2° L'α-méthylcyclohexanone et la menthone qui est l'α-isopropyl-β-méthylcyclohexanone ne peuvent toutefois donner naissance qu'à des dérivés mono-, bi- et trisubstitués.

3° Les dialcoylcyclohexanones obtenus par méthylation ou alcoylation de la cyclohexanone et de l'α-méthylcyclohexanone renferment probablement, toutes, les deux radicaux substitués en position α.α ;

4° Pour la γ-méthylcyclohexanone, les deux premiers radicaux substitués occupent également cette position α.α, tandis que dans la β-méthylcyclohexanone, les deux nouveaux radicaux introduits se mettent en α'.α' ;

5° Dans les monoalcoylmenthones et probablement aussi dans les dialcoylmenthones, les radicaux introduits se mettent également en α.α ;

6° Les dialcoyl-α.α-cyclohexanone, dialcoyl-β-méthyl et γ-méthylcyclohexanones doivent pouvoir se condenser toutes avec l'aldéhyde benzoïque ;

7° L'alcoylation ultime de toutes les cyclohexanones y comprise la menthone se traduit par la transformation des complexes $R'.HC.CO.CH^2$ et $CH^2.CO.CH^2$ en complexes $R'.RC.CO.CR^2$.

8° Aucune hexanone qui renferme ce complexe $R.RC.CO.CR^2$ n'est susceptible de fournir une oxime ou une semicarbazone. (Voir les tableaux pages 1118 et suivantes.)

(1) A. Haller, *C. R.*, 1913, t. 157, p. 737.

TROISIÈME PARTIE

CHAPITRE I. — DÉDOUBLEMENTS RÉALISÉS PAR L'ACTION DE L'AMIDURE DE SODIUM SUR LES DIARYLCÉTONES, LES TRIALCOYLACÉTOPHÉNONES ET TRIALCOYLACÉTONAPHTONES. ACTION DU MÊME AMIDURE SUR LES ALDÉHYDES AROMATIQUES DU TYPE ALDÉHYDE BENZOIQUE.

1° *Diarylcétones.* — Au cours de nos recherches sur la condensation en milieu benzénique de quelques diarylcétones sur le camphre sodé au moyen de l'amidure, nous avons toujours observé la formation de notables quantités d'acides aromatiques et de leurs amides correspondantes. Ces derniers corps se rencontraient dans les eaux de lavage, tandis que le produit de condensation cherché, dans l'espèce les diphénylméthylène et phényl-*p*-tolylméthylène-camphres restaient en dissolution dans le carbure.

La présence de ces acides et amides ne pouvait provenir que de l'action directe de l'amidure non décomposé par le camphre, sur les diarylcétones.

Nous avons donc cherché à nous rendre compte de ce qui se passe quand on fait agir directement de l'amidure pulvérisé sur quelques cétones aromatiques dissoutes dans des solvants neutres et bien secs, comme l'éther, le benzène, le toluène, etc.

Quand on chauffe dans un milieu benzénique ou toluénique de la benzophénone pure et sèche avec de l'amidure de sodium fraichement préparé et exempt de sodium, on obtient peu à peu une dissolution qui rapidement filtrée à chaud, laisse déposer par refroidissement une substance blanche répondant à la composition $(C^6H^5)^2CONH^2Na$.

Si, au lieu de laisser déposer ce corps, on ajoute à la solution quelques gouttes d'eau, il se forme un dépôt de benzamide.

On peut admettre pour la combinaison la formule :

$$C^6H^5.C\begin{cases}NH^2\\C^6H^5\\ONa\end{cases} + H^2O = C^6H^5.CONH^2 + C^6H^6 + NaHO$$

et on se rend compte qu'en la traitant par l'eau elle se scinde en benzamide, benzène et soude caustique. On trouve cependant toujours dans les eaux de lavage un peu de benzoate de soude provenant de l'action de l'alcali sur l'amide formée.

Avec les cétones dissymétriques, *p*-tolylphénylcétone, anisylphénylcétone, on observe dans les mêmes conditions des quantités variables de benzamide, de *p*-tolylamide et d'anisylamide (1).

(1) A. HALLER et BAUER, *Ann. Chim. Phys.* (8), 1909, t. **16**, p. 145.

Tableaux de cyclohexanones substituées saturées.

Dérivés de la cyclohexanone et de la méthylcyclohexanone-α.

	Noms.	Formules.	Eb.	F.
1	α.α-Diméthylcyclohexanone	$CH^2<\begin{matrix}CH^2—C(CH^3)^2\\ \\ CH^2—CH^2\end{matrix}>CO$	170-171°	
2	α.α.α'-Triméthylcyclohexanone	$C^3H^6<\begin{matrix}C(CH^3)^2\\ \\ CH.CH^3\end{matrix}>CO$	178-179	
3	α.α.α'.α'-Tétraméthylcyclohexanone	$C^3H^6<\begin{matrix}C(CH^3)^2\\ \\ C(CH^3)^2\end{matrix}>CO$	185-186	
4	α.α-Méthyléthylcyclohexanone	$C^3H^6<\begin{matrix}C<\begin{matrix}CH^3\\ C^2H^5\end{matrix}\\ \\ CH^2\end{matrix}>CO$	194-196	
5	α.α-Méthyléthyl-α'-éthylcyclohexanone	$C^3H^6<\begin{matrix}C<\begin{matrix}CH^3\\ C^2H^5\end{matrix}\\ \\ CH.C^2H^5\end{matrix}>CO$	222-224	
6	α-Méthyl-α.α'.α'-triéthylcyclohexanone	$C^3H^6<\begin{matrix}C<\begin{matrix}CH^3\\ C^2H^5\end{matrix}\\ \\ C=(C^2H^5)^2\end{matrix}>CO$	249-252	

9	α-Méthyl-α.α'.α'-tripropylcyclohexanone (1)	$C^3H^6<\begin{matrix}C<\begin{matrix}CH^3\\C^3H^7\end{matrix}\\>CO\\C(C^3H^7)^2\end{matrix}$	152 — 14	

Dérivés des β-méthylcyclohexanones active et inactive.

Noms.	Formules.	Eb.	F.
10. β-Méthyl-α.α.α'.α'-tétraméthylcyclohexanone.....	$H^2C<\begin{matrix}CH^3\\CH\\CH^3\end{matrix}\begin{matrix}C(CH^3)^2\\C(CH^3)^2\end{matrix}>CO$	201-202°	
11. β-Méthyl-α'-éthylcyclohexanone (2).....	$C^5H^8<\begin{matrix}CH^2\\CH.C^2H^5\end{matrix}>CO$	194-196° sous 760mm ou 83° sous 18mm	
12. β-Méthyl-α'-propylcyclohexanone.....	$C^5H^8<\begin{matrix}CH^2\\CH.C^3H^7\end{matrix}>CO$	97-98° sous 18mm	
13. β-Méthyl-α'-isobutylcyclohexanone.....	$C^5H^8<\begin{matrix}CH^2\\CH.C^4H^9\end{matrix}>CO$	93-95 — 11	

NOTA. — Voir les notes p. 1121.

Noms.	Formules.	Eb.	F.
14. β-Méthyl-α'.α'-diéthylcyclohexanone	$C^4H^8 < \begin{matrix} CH^2 \\ > CO \\ C(C^2H^5)^2 \end{matrix}$	216-219° sous 760mm	
15. β-Méthyl-α.α'.α'-triéthylcyclohexanone	$C^4H^8 < \begin{matrix} CH.C^2H^5 \\ > CO \\ C(C^2H^5)^2 \end{matrix}$	242-224 — 770	
16. β-Méthyl-α.α α'.α'-tétréthylcyclohexanone	$C^4H^8 < \begin{matrix} C(C^2H^5)^2 \\ > CO \\ C(C^2H^5)^2 \end{matrix}$	266-270 — 770	
17. β-Méthyl-α.α α'.α'-Tétrapropylcyclohexanone (1)	$C^4H^8 < \begin{matrix} C(C^3H^7)^2 \\ > CO \\ C(C^3H^7)^2 \end{matrix}$	181°5 — 19	

Dérivés de la γ-méthylcyclohexanone.

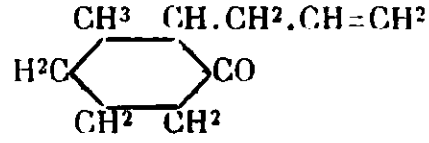
Noms.	Formules.	Eb.	F.
18. γ-Méthyl-α-méthylcyclohexanone (2)	$CH^3.HC < \begin{matrix} CH^2 \\ CH^2 \end{matrix} \underset{CH^2}{\overset{CH.CH^3}{}} > CO$	177-178° sous 760mm	

21. γ-Méthyl-α.α.α'.α'-tétraméthylcyclohexanone.....	$C^4H^8\left\langle\begin{matrix}C(CH^3)^2\\ >CO\\ C(CH^3)^2\end{matrix}\right.$	196-198	
22. γ-Méthyl-α-éthylcyclohexanone	$C^4H^8\left\langle\begin{matrix}CH.C^2H^5\\ >CO\\ CH^2\end{matrix}\right.$	196-198 — 761	
23. γ-Méthyl-α.α-diéthylcyclohexanone.....	$C^4H^8\left\langle\begin{matrix}C(C^2H^5)^2\\ >CO\\ CH^2\end{matrix}\right.$	216-218 — 765	
24. γ-Méthyl-α.α.α'-triéthylcyclohexanone.....	$C^4H^8\left\langle\begin{matrix}C(C^2H^5)^2\\ >CO\\ CH.C^2H^5\end{matrix}\right.$	237-240 — 758	
25. γ-Méthyl-α.α.α'.α'-tétréthylcyclohexanone.....	$C^4H^8\left\langle\begin{matrix}C(C^2H^5)^2\\ >CO\\ C(C^2H^5)^2\end{matrix}\right.$	258-262 — 760	
26. γ-Méthyl-α-propylcyclohexanone (1).....	$C^4H^8\left\langle\begin{matrix}CH.C^3H^7\\ >CO\\ CH^2\end{matrix}\right.$	217 — 757	
27. γ-Méthyl-α.α.α.α'-tétrapropylcyclohexanone (1)....	$C^4H^8\left\langle\begin{matrix}C(C^3H^7)^2\\ >CO\\ C(C^3H^7)^2\end{matrix}\right.$		49°

(1) Tous ces composés ont été préparés par M. Cornubert (*Ann. Chim.* (9), t. 16, p. 141, 1921), par hydrogénation des dérivés allylés correspondants.

(2) Déjà préparés par une autre voie par Wallach (*Ann. chem.*, t. 397, p. 204).

Dérivés allylés des cyclohexanone et α.β.γ-méthylcyclohexanones.

Noms.	Formules.	Eb.	F.
28. α-Allylcyclohexanone		94° sous 16mm	
29. α.α-Diallylcyclohexanone		117-119° — 15	
30. α.α.α'-Triallylcyclohexanone		145-146 — 15	
31. α.α.α'.α'-Tétraallylcyclohexanone		169-170 — 14	
32. α-Méthyl-α-allylcyclohexanone		96-97 — 14	
33. α-Méthyl-α.α'-diallylcyclohexanone		124-125 — 15	
34. α-Méthyl-α.α'.α'-triallylcyclohexanone		150 15	
35. β-Méthyl-α'-allylcyclohexanone		100-108 15	

39. β-Méthyl-α.α.α'.α'-tétraallylcyclohexanone.....		179	-	16
40. γ-Méthyl-α-allylcyclohexanone.....		105-106	—	16
41. γ-Méthyl-α.α-diallylcyclohexanone.....		131-133	—	17
42. γ-Méthyl-α.α.α'-triallylcyclohexanone.....		151-155	—	15
43. γ-Méthyl-α.α.α'.α'-tétraallylcyclohexanone.....		179	—	17

Remarque. — Étant donnée la nomenclature adoptée, il sera facile au lecteur de concevoir les formules qui reviennent à tous ces composés. Les dérivés **7**, **8**, **9**, **17**, **26**, **27**, **28**, **29**, **30**, **32**, **33**, **34**, **37**, **40**, **41**, **42**, **43** ont été préparés par M. Cornubert (*Ann. Chim.* (9), 1921, t. **16**, p. 141). Les dérivés **30**, **31** furent décrits par nous (*C. R.*, 1913, t. **156**, p. 1202). Quant aux composés **35** et **36**, nous les avons préparés sous la forme active (*C. R.*, 1905, t. **140**, p. 128) tandis que M. Cornubert les mentionne sous leur forme inactive.

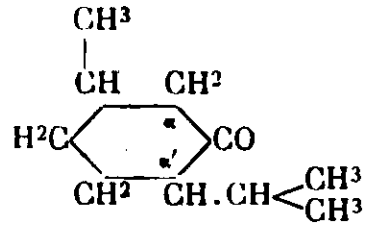
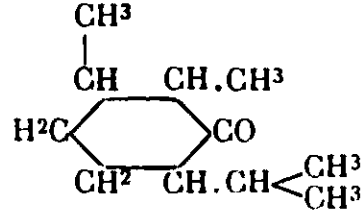
Toutes les autres cyclohexanones font partie de nos mémoires aux *Comptes rendus*.

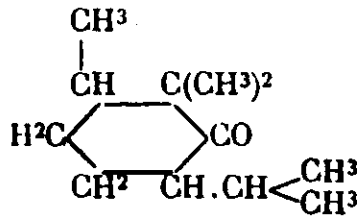
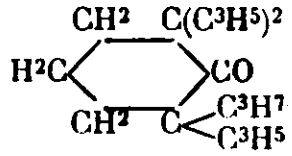
Pour des raisons développées dans notre texte, nous avons attribué aux hexanones **1**, **4**, **7**, **14**, **19**, **23**, **29**, **32**, **36**, **41**, une formule dissymétrique au lieu de la symétrique adoptée primitivement.

La preuve de cette dissymétrie est faite pour **1**, **4**, **29**, **32**, **36**, **41**. Pour les autres, elle reste à faire.

Dérivés de la menthone.

Bien que la menthone soit une β-méthyl-α'-isopropylcyclohexanone active et qu'elle devrait figurer à la suite des cétones β-méthylées, nous croyons devoir faire une liste à part de ses dérivés alcoylés qui n'obéissent pas à la loi relative aux β-méthylcyclohexanones (1), les nouveaux radicaux introduits dans la molécule se fixant en α au lieu do se mettre en α' à côté du groupe isopropyle (1).

Noms.	Formules.	Eb.	F.
44. Menthone ou β-méthyl-α'-isopropylcyclohexanone ...		207-209°	
45. α-Méthylmenthone		96-97 sous 14mm	
46. α-Éthylmenthone.....		101-102 - 13	
47. α-Propylmenthone		128-132 10	

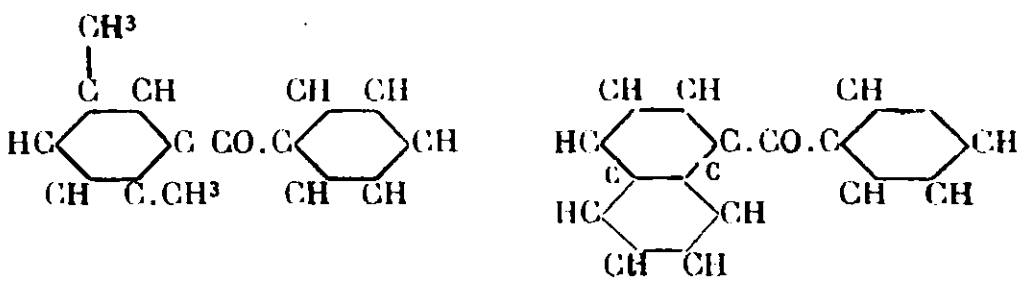
49. α-Isoamylmenthone		138-143	—	10
50. α-Allylmenthone		134-137	—	20
51. α.α-Diméthylmenthone		108-109	—	14
52. α.α-Diallymenthone		146-147	—	13
53. α.α.α'-Triallylmenthone		166-167	—	14

(1) A. Haller, *C. R.*, 1904, t. **138**, p. 139 et 1913, t. **156**, p. 1199.

Chauffées de même avec de l'amidure, la xylyl-3.4-phénylcétone fournit à peu près parties égales d'amide xylylique-1.2.3 et de benzamide, tandis que la xylyl-2.4-phénylcétone se dédouble surtout en benzamide et xylène en donnant très peu de xylylamide-1.2.4. Enfin avec la xylyl-2.5-phénylcétone, le dédoublement est très laborieux et ici encore la benzamide dépasse en poids celui de la xylylamide-1.2.5 (1).

Mme Ramart-Lucas a également mis en expérience les deux naphtylphénylcétones α et β et a observé que si cette dernière se scinde intégralement en β-naphtamide avec un peu de benzamide, son isomère α résiste à l'action de l'amidure. C'est à peine si l'on observe la formation de traces de benzamide et de naphtaline.

Il résulte de ces déterminations que la présence en ortho par rapport au carbone directement uni au groupement cétonique CO, d'un atome de carbone dépourvu d'hydrogène semble atténuer la faculté de rupture de la cétone (2).



2° *Aldéhydes aromatiques.* — Dans nos condensations d'aldéhydes aromatiques avec le camphre sodé au moyen de l'amidure, nous avons toujours remarqué la formation d'alcools et d'amides correspondant à l'aldéhyde employée.

Nous avons en conséquence, chauffé les aldéhydes benzoïque et anisique, en solution éthérée, avec de l'amidure de sodium et avons observé la production de l'alcool et de l'amide de l'acide correspondant aux deux aldéhydes mises en œuvre.

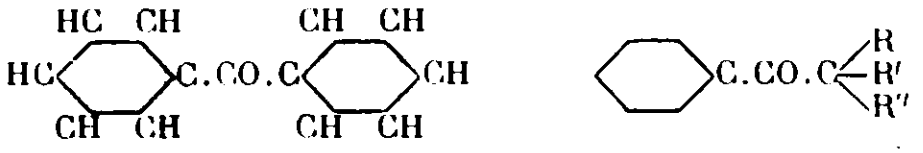
$$2(C^6H^5.CHO) + NH^2Na = C^6H^5.CH^2ONa + C^6H^5.CONH^2$$

Cette action de l'amidure est par suite assimilable à celle de la potasse alcoolique sur les aldéhydes en question (2).

3° *Dédoublement des trialcoylacétophénones et des trialcoylacétonaphtones. Préparation des amides et, partant, des acides du type pivalique.* — Les trialcoylacétophénones sont, dans une certaine mesure, assimilables aux diarylcétones. Dans les deux

(1) Mme Ramart-Lucas, *Ann. Chim. Phys.* (8) 1909, t. 17, p. 127.
(2) A. Haller et Ed. Bauer, *Loc. cit.*

groupes de cétones, CO est uni de part et d'autre à deux atomes de carbone tertiaire.



C'est d'ailleurs cette analogie qui nous a suggéré l'idée de les préparer.

Le dédoublement des cétones visées au moyen de l'amidure se fait toujours en milieu benzénique, toluénique ou xylénique suivant la résistance de ces molécules à la scission. Il est nécessaire que l'opération s'effectue à l'ébullition avec des matériaux rigoureusement secs et qu'on emploie $1^{mol},5$ d'amidure par molécule de cétone (1). La rupture se fait généralement suivant l'équation :

$$(I).\qquad C^6H^5.CO.C\begin{cases}R\\R'\\R''\end{cases} + NH^2Na = C^6H^6 + \begin{matrix}R\\R'\\R''\end{matrix}\Big\rangle CONHNa$$

avec formation de benzène et de trialcoylacétamides.

Toutefois, lorsque parmi les radicaux introduits dans l'acétophénone se trouvent des restes aromatiques comme le benzyle $C^6H^5.CH^2.OH$ ou ses homologues $CH^3.C^6H^4.CH^2$, ou comme $(C^6H^5)^2CH$- ou encore $\begin{matrix}C^6H^5\\C^2H^5\end{matrix}\rangle CH$- la scission peut se faire dans le sens de la production de benzamide et d'un carbure arborescent.

C'est ainsi que les benzyldialcoylacétophénones donnent indépendamment de la benzyldialcoylacétamide et du benzène, de la benzamide et des carbures ramifiés dont la constitution dépend de celle de la cétone mise en réaction :

$$C^6H^5.CH^2.C\begin{cases}R\\CO.C^6H^5\\R'\end{cases} + NH^2Na = C^6H^5.CO.NHNa + C^6H^5.CH^2.CH\begin{cases}R\\R'\end{cases}$$

(II).

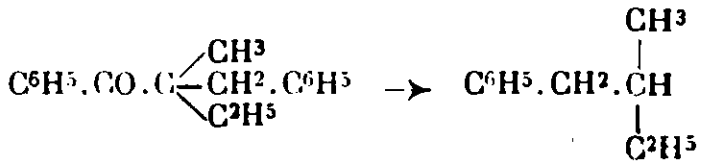
Il est à remarquer que plus sont lourds les radicaux R et R', plus on obtient de benzamide et de carbure suivant l'équation II.

Si avec la diméthylbenzylacétophénone, il ne se forme que de petites quantités de benzamide et d'isobutylbenzène (2), avec les

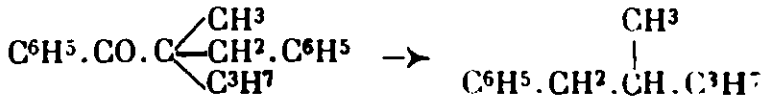
(1) Voir pour la technique des expériences, A. Haller et Ed. Bauer, *Ann. Chim.* (9), 1914, t. 1, p. 7.

(2) A. Haller, *Ann. Chim.* (9), 1914, t. 1, p. 17.

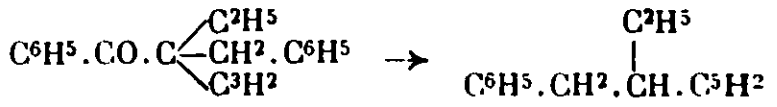
cétones homologues supérieures suivantes :



Méthyléthylbenzylacétophénone. Benzyl-2-butane.



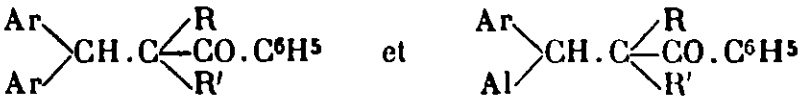
Méthylpropylacétophénone. Benzyl-2-pentane.



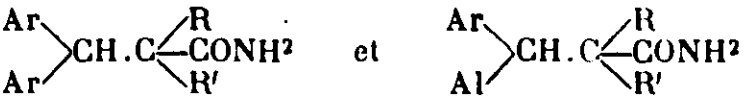
Éthylpropylbenzylacétophénone. Benzyl 2-hexane.

la proportion des carbures isolés va en s'accroissant avec le poids moléculaire des radicaux aliphatiques introduits dans la cétone (1).

Cette quantité s'accentue encore lorsqu'on s'adresse aux propiophénones β.β.α.α substituées de la forme :

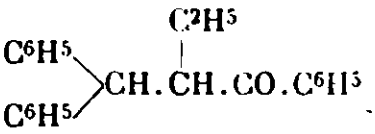


Indépendamment des amides et du benzène :



ces cétones, sous l'influence de l'amidure, fournissent toutes de la benzamide et les carbures :

Il se trouve même que, dans cette série, certaines cétones non complètement alcoylées, comme la β.β-diphényl-α-éthylpropiophénone :



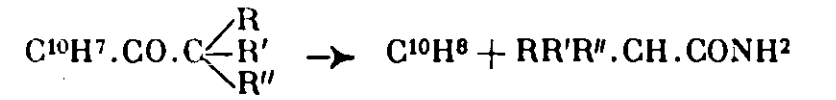
(1) Ph. Dumesnil, *Ann. Chim.* (9), 1917, t. 8, p. 89.

subissent également les deux modes de rupture en donnant d'une part :

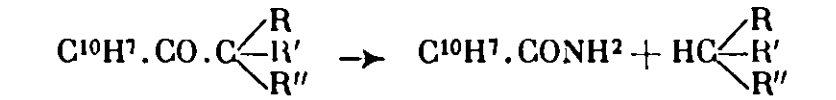
la β.β-diphényl-α-éthylpropionamide et d'autre part, le 2.2-diphénylbutane avec, bien entendu, du benzène et de la benzamide (1).

On se trouve donc en présence non seulement d'un procédé de préparation d'amides et d'acides trialcoylacétiques mais encore d'un mode de formation de carbures arborescents.

Avec les trialcoylacétonaphtones α et β, la rupture sous l'influence de l'amide se fait également différemment. Alors que les composés de la série α se dédoublent normalement en amides pivaliques et naphtaline :



leurs isomères subissent surtout la seconde scission avec production de trialcoylméthanes et de naphtamide :



Nous nous trouvons donc encore en présence d'un nouveau mode de formation de carbures de la forme (2) :

$$CH.RR'R''$$

Chapitre II. — Dédoublement des hexa-alcoylacétones (3).

Avec ces cétones de la structure $RR'R''\equiv C.CO.C\equiv R''R'R$ et $RRR.COR'R''R'''$, la réaction avec l'amidure est loin d'être aussi générale qu'avec les trialcoylacétophénones, la scission se faisant, pour les cétones dissymétriques dans les deux sens, et pour certaines cétones symétriques pas du tout.

Si les cétones symétriques comme la pivalone, la tétraméthyl-

(1) Mme Ramart-Lucas et G. Albesco, *C. R.*, 1922, t. 174, p. 1289.

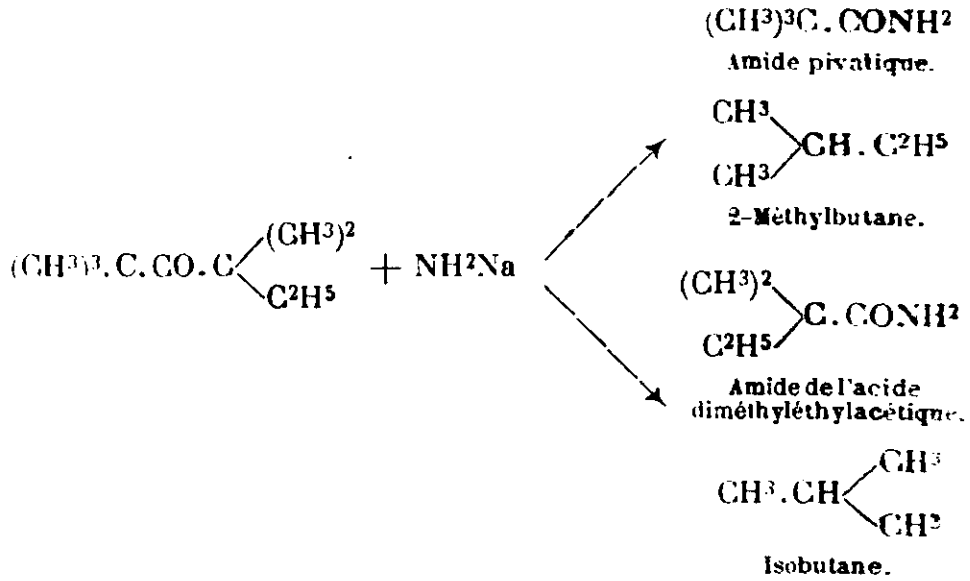
(2) Volmar, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Paris, 1913, p. 47.

(3) A. Haller et Ed. Bauer, *Ann. Chim.* (9) 1914, t. 1, p. 24. Pour la commodité de la nomenclature, nous avons fait dériver toutes ces cétones de l'*acétone* ordinaire $CH^3.CO.CH^3$.

diéthylacétone et la dibenzyltétraméthylacétone symétriques ne peuvent subir qu'un mode de dédoublement :

$$RR'R''.COR''R'R + NN^2Na = CH.RR'R'' + RR'R''.CONHNa$$

il n'en est pas, en effet, de même des cétones dissymétriques dont la scission peut s'effectuer de deux façons différentes. C'est ainsi que la pentaméthyléthylacétone subit les deux dédoublements suivants :



Nous en dirons autant de la triéthylpinacoline, de la diéthylbenzylpinacoline.

Signalons cependant le fait que la diméthylbenzylpinacoline nous fourni, comme produits de dédoublement, que de l'amide pivalique et de l'isobutylbenzène.

Remarquons enfin que certaines hexaalcoylacétones, comme les

$$(C^2H^5)^3.C.CO.C(C^2H^5)^3 \ (1)$$

Hexaéthylacétone.

et $$(CH^3)^2.CH.C(CH^3)^2.C.CO.C(CH^3)^2.CH(CH^3)^2 \ (2)$$

Tétraméthylisovalérone.

résistent à toute action dédoublante de la part de l'amidure de sodium.

De l'ensemble des observations relatives à cette nouvelle action de l'amidure de sodium nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

1° Toutes les cétones du type trialcoylacétophénones et du type trialcoylacétonaphtone se scindent à peu près quantitativement en

(1) Zerner, *C. R.*, t. 152, p. 1599 et *Mon. f. Ch.*, t. 32, p. 677.
(2) A. Haller et Ed. Bauer, *Ann. Chim.*, *loc. cit.*

amidos des acides trialcoylacétiques et en carbures (benzène et naphtaline).

Toutes les amides pivaliques avec radicaux aliphatiques cristallisent et ont un point de fusion inférieur à celui de l'amide pivalique la plus simple :

Noms.	Formules.	F.
Amide pivalique (1).....	$(CH^3)^2C.CONH^2$	155°
Diméthyléthylacétamide (2).....	$\begin{matrix} C^2H^5 \\ (CH^3)^2 \end{matrix}\!\!>C.CONH^2$	106
Diméthyl-*n*-propylacétamide	$\begin{matrix} C^3H^7 \\ (CH^3)^2 \end{matrix}\!\!>C.CONH^2$	95-96°
Diméthylisopropylacétamide.....	$\begin{matrix} (CH^3)CH \\ (CH^3)^2 \end{matrix}\!\!>C.CONH^2$	133-134°
Méthyldiéthylacétamide (3)	$\begin{matrix} (C^2H^5)^2 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>C.CONH^2$	78-79°
Triéthylacétamide	$(C^2H^5)^3.C\ CONH^2$	108°
Méthyléthylpropylacétamide	$\begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \\ C^3H^7 \end{matrix}\!\!>C.CONH^2$	42-43°
Décyldiméthylacétamide	$\begin{matrix} C^{10}H^{21} \\ (CH^3)^2 \end{matrix}\!\!>C.CONH^2$	95-96

Quant aux amides des acides benzyl, méthobenzyl *o*- *m*- et *p*-, méthoxybenzyldialcoylacétiques, elles fondent également à une température inférieure à 155-156° (Voir tableau p. 1132).

2° A part quelques-unes, toutes ces amides ont pu être transformées en leurs acides correspondants au moyen de l'acide sulfurique et l'azotite de sodium.

(1) Préparé par une méthode différente par Franchimont et Klobbie, *R. tr. Ch. P.-B.*, t. 6, p. 238.

(2) Préparé par une méthode différente par Wischsnegratsky, *Ann. der. Chem*, t. 174, p. 57 ; par Lavorinowith, *ibid.*, t. 185, p. 128 ; Anchutz et Rauff, *ibid.*, t. 327, p. 208 ; par Bouvrault, *C. R.*, t. 138, p. 1108.

(3) Déjà préparé par une autre voie par Schdanof, *Ann. Chem.*, t. 185, p. 120.

Noms	Formules.	Eb.	F.
Benzyldiméthylacétamide	$(CH^3)^2 > C.CONH^2$; $C^6H^5.CH^2$		62-63°
Benzylméthyléthylacétamide (1)	CH^3 ; $C^6H^5.CH^2 > C.CONH^2$; C^2H^5	195° sous 16mm	
Benzylméthylpropylacétamide (1)	$C^6H^5.CH^2$; $CH^3 > C.CONH^2$; C^3H^7		81
Benzylpropyléthylacétamide (2)	C^2H^5 ; $C^6H^5.CH^2 > C.CONH^2$; C^3H^7	223 — 25	
o-Méthobenzyldiméthylacétamide	$CH^3.C^6H^5.CH^2$; $(CH^3)^2 > C.CONH^2$	188-192 — 16	62-63

p-Méthoxybenzyldiméthylacétamide.....	$CH^3O.C^6H^4.CH^2.C\begin{cases}CH^3\\CONH^2\\CH^3\end{cases}$	218-225 — 15	99-100
Dibenzylméthylacétamide.....	$\begin{matrix}(C^6H^5.CH^2)^2\\CH^3\end{matrix}\!\!>C.CONH^2$		149
β.β-Diphényl-α.α-diméthylpropionamide (3).....	$(C^6H^5)^2.CH.C\begin{cases}CH^3\\CONH^2\\CH^3\end{cases}$		120
β.β-Phényléthyl-α.α-diméthylpropionamide (3).....	$\begin{matrix}C^6H^5\\C^2H^5\end{matrix}\!\!>CH.C\begin{cases}CH^3\\CONH^2\\CH^3\end{cases}$	180 — 11	
β.β-Phényléthyl-α-éthylpropionamide (3).....	$\begin{matrix}C^6H^5\\C^2H^5\end{matrix}\!\!>CH.\underset{\underset{C^2H^5}{\vert}}{CH}.CONH^2$		151

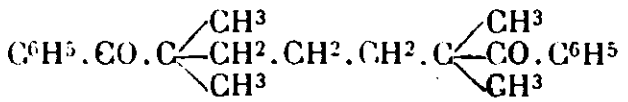
(1) A. Haller et Ed. Bauer, *Ann. Chim.* (9), 1914, t. **1**, p. 27.
(2) P. Dumesnil, *Ann. Chim.* (9), 1917, t. **8**, p. 89.
(3) Mme Ramart et M. G. Albesco, *C. R.*, 1922, t. **174**, p. 1289.

3° Plusieurs d'entre elles, en particulier quelques benzylacétamides substituées ont été réduites au moyen du sodium et de l'alcool absolu en amines et en alcools primaires correspondants (1).

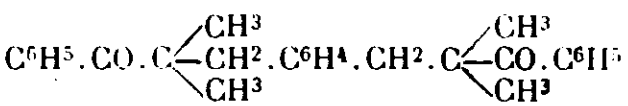
4° Le dédoublement de quelques-unes de ces cétones permet de préparer, outre les amides trialcoylacétiques, des carbures arborescents de la série grasse et de la série aromatique.

Chapitre III. — Dédoublement de dicétones

Dans la première partie (Chapitre III) de notre exposé, nous avons mentionné la préparation *du dibenzoyl-2.6-diméthyl-2.6-heptane :*

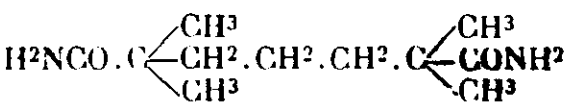


ainsi que la synthèse des combinaisons ortho, méta et para *di-[méthyl-2-benzoyl-2-propyl] benzènes* :



Tous ces corps obéissent à la même loi de dédoublement et sont susceptibles de donner naissance à des diamides et partant à des acides bibasiques.

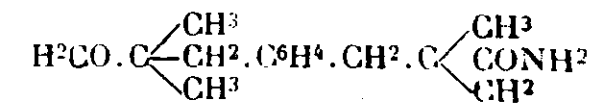
Avec la première de ces diamides on a réalisé la synthèse de l'αα'α' *tétraméthylpimélamide* (2) :



fondant à 000°

et avec les trois autres les :

o-Xylylène *bis* (diméthylacétamides) (3).. F. 13[illegible]

m-Xylylène *bis* (diméthylacétamides) (3)..  16[illegible]

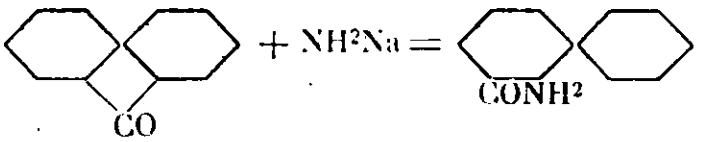
p-Xylylène *bis* (diméthylacétamides) (3).. 25[illegible]

(1) A. Haller et Ed. Bauer, *Ann. Chim.* (9), 1918, t. 9, p. 5.
(2) A. Haller et Ed. Bauer, *C. R.*, t. 152, p. 1639.
(3) Ph. Dumesnil, *Ann. Chim.* (9), 1917, t. 8, p. 108.

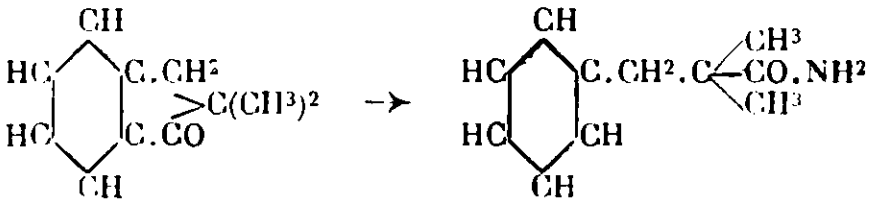
Chapitre IV. — Dédoublement de cétones cycliques

Parmi ces cétones nous avons à distinguer des molécules dans lesquelles le radical CO fait partie intégrante d'un noyau et celles où ce radical ne constitue pas un chaînon d'un noyau, comme le fait existe pour le benzoyltriméthylène.

1° Dans la fluorénone (1) on admet un noyau de 5 atomes de carbone dont l'un est constitué par le groupement fonctionnel CO. Cette cétone chauffée avec de l'amidure de sodium s'ouvre et donne l'amide de l'acide *o*-phénylcarbonique :



Ainsi que nous l'avons fait voir (2) l'indanone, molécule à double noyau, hexa et pentacarboné, peut être alcoylée par l'intermédiaire de l'amidure de sodium et donner naissance par ex. à de la diméthylindanone qui renferme alors le complexe C.CO.C(CH³)² susceptible de s'ouvrir sous l'influence de l'amidure pour produire :

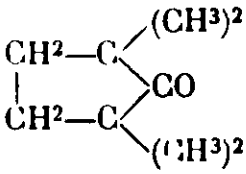
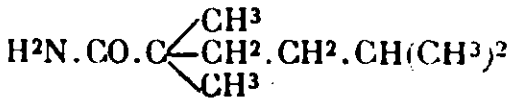
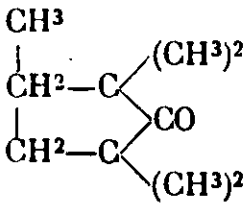
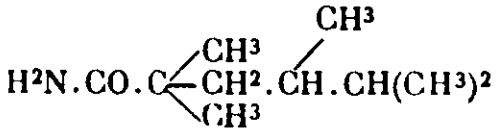
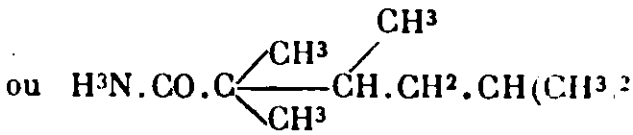
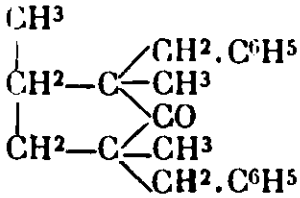
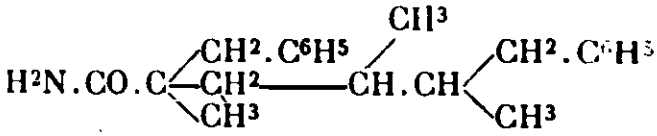
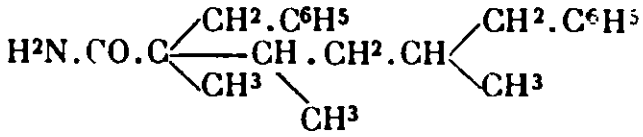
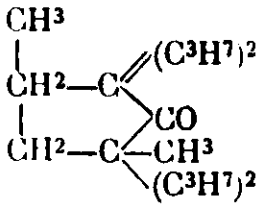
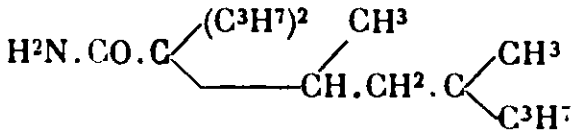
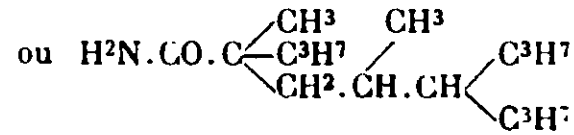


L'α.α-diméthylhydrocinnamide.

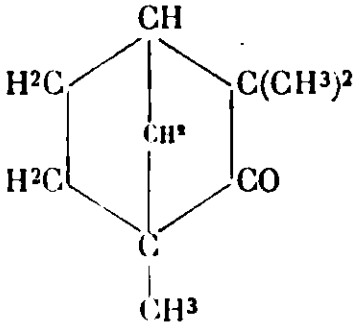
2° *Scission des cyclopentanones substituées* (3). — Nous n'envisagerons d'abord que les cyclopentanones simples. Parmi ces combinaisons seules les tétraalcoylpentanones αα'α'α' subissent la rupture du noyau pentacarboné quand on les chauffe en solution benzénique ou toluique avec de l'amidure de sodium. Les cétones suivantes ont été mises en expérience et ont fourni : voir le tableau p. 1136.

3° *Scission de molécules à deux noyaux pentaméthyléniques.* — La fenchone et le camphre sont considérés comme renfermant

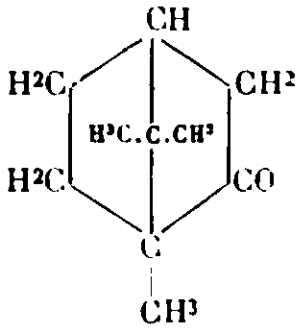
(1) A. Haller et Bauer, *Ann. Chim.* (8), 1909, t. 16, p. 149.
(2) A. Haller et Bauer, *Ann. Chim.* (9), 1921, t. 16, p. 344.
(3) A. Haller et R. Cornubert, *C. R.*, 1914, t. 158, p. 303 et 1739.

Cétones.		Amides.
 α.α.α.α'-Tétraméthylcyclopentanone.	→	 2.2.5-Triméthylcaproylamide.
 β-Méthyl-α.α.α.α'-tétraméthylcyclopentanone.	→	 ou  Tétraméthylcaproylamide.
 α.α'.β-Triméthyl-α.α'-dibenzylcyclopentanone.	→	 ou  Diméthyldibenzylcaproylamide.
 α.β'-Diméthyl-α'.α'-tripropylcyclopentanone.	→	 ou  Dipropyldiméthylcaprylamide.

deux noyaux pentaméthyléniques. On attribue en effet à ces molécules les formules :

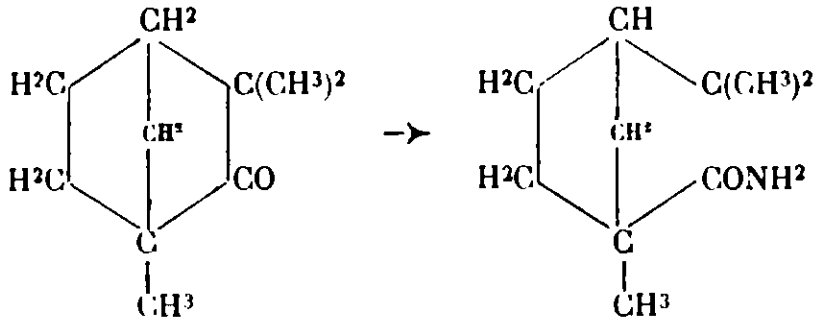


Fenchone.



Camphre.

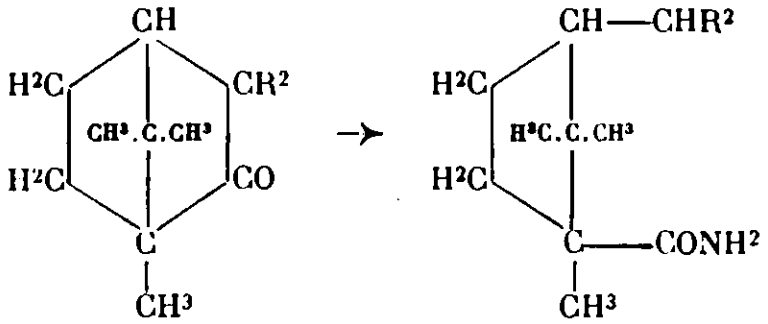
La fenchone renferme le complexe $-\underset{\underset{CH^3}{|}}{C}-CO-\underset{|}{C}(CH^3)^2$ et se trouve dans les conditions voulues pour subir une rupture sous l'influence de l'amidure de sodium et se transformer en fencholamide.



Fencholamide.

Aussi Semmler (1) a-t-il provoqué cette rupture en chauffant la fenchone avec l'amidure.

Nos camphres dialcoylés, dont nous avons signalé la préparation, possédant le même complexe que la fénone, devaient se comporter comme cette cétone naturelle. L'expérience a confirmé nos prévisions et nous avons réussi à convertir tous nos alcoylcamphres en *dialcoylcampholamides* de la formule générale (2) :



Dialcoylcamphre. Dialcoylcamphalamides.

Ont été préparées : Voir le tableau p. 1138.

Comme presque toutes les autres amides dont il a été fait mention les dialcoylcampholamides peuvent être hydrolysées en acides. La diméthylcampholamide a même été réduite en diméthylcampholamine et il s'est formé du nitrile dans l'opération (3).

(1) Semmler, *D. ch. G.* (1906), t. 39, p. 2577.

(2) A. Haller et Ed. Bauer, *Ann. Chim.* (9), 1917, t. 8, p. 117; A. Haller et Louvrier, même recueil (9), 1918, t. 9, p. 189.

(3) A. Haller et Mme Ramart-Lucas, *C. R.*, 1921, t. 17, p. 680.

Noms.	Formules.		F.	Eb.
Diméthylcampholamide....	$C^8H^{14}\langle^{CH(CH^3)^2}_{CONH^2}$	(1)	82°	180° s. 14
Méthyléthylcampholamide..	$C^8H^{14}\langle^{CH\langle^{CH^3}_{C^2H^5}}_{CONH^2}$	(2)	60	180 1[illegible]
Diéthylcampholamide	$C^8H^{14}\langle^{CH(C^2H^5)^2}_{CONH^2}$	(2)	75	185 1[illegible]
Ethylbenzylcampholamide..	$C^8H^{14}\langle^{CH\langle^{C^2H^5}_{CH^2.C^6H^5}}_{CONH^2}$	(2)		230-24[illegible] s. 12[illegible]
Dibenzylcampholamide	$C^8H^{14}\langle^{CH.CH^2.C^6H^5}_{CONH^2}$	(2)	121	300 s. 12

4° *Essais de scission des cyclohexanones.* — Les cyclohexanones substituées contenant le complexe $R^2C\text{-}COCR^2$ ont été soumises au même traitement que leurs analogues pentaméthyléniques mais il semble que les chaînes hexagonales résistent davantage à l'action de l'amidure que les pentagonales. De la tétraméthylcylohexanone a été chauffée pendant plusieurs heures, au sein du xylène bouillant, avec de l'amidure, et c'est à peine si l'on a obtenu quelques décigrammes d'un composé dont l'étude n'a pas encore été abordée.

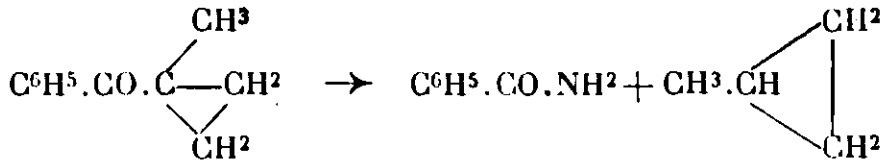
5° *Molécules cycliques dont le groupement cétonique ne fait pas partie intégrante d'un noyau.* — Rentrent dans cette classe de composés :

1. Le benzoylméthyltriméthylène..... $C^6H^5.CO.C\langle^{CH^3}_{CH^2}\rangle CH^2$

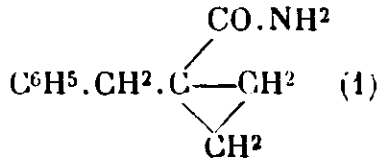
2. Benzoylbenzyltriméthylène..... $C^6H^5.CO.C\langle^{CH^2.C^6H^5}_{CH^2}\rangle CH^2$

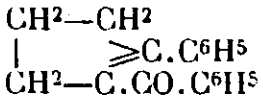
(1) A. Haller et Ed. Bauer, *Ann. Chim.* (9), 1917, t. 8, p. 117.
(2) A. Haller et I. Louvrier, *Ann. Chim.* (9), 1918, t. 9, p. 18[illegible].

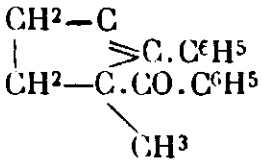
De ces deux corps le premier se coupe en présence de l'amidure en donnant de la benzamide et du triméthylène méthylé :

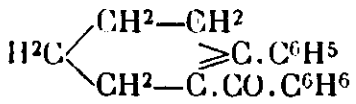


tandis que le second se scinde en benzène et en amide de l'acide benzyltriméthylènecarbonique :

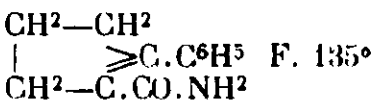


3. Le benzoyl-1-phényl-2.Δ_1-cyclopentène.. 

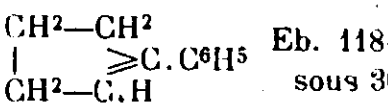
Le méthylbenzoyl-1.1-phényl-2 Δ_2-cyclopentène..... 

Le benzoyl-1-phényl-2.Δ_3-cyclohexène... 

Ces trois cétones (2) se scindent sous l'influence de l'amidure de sodium suivant les deux modes en donnant, d'une part, une amide et du benzène, et d'autre part, de la benzamide et un carbure cyclique. Avec le premier on observe la formation de :



F. 135° et

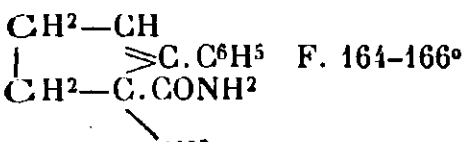


Eb. 118-119° sous 30mm

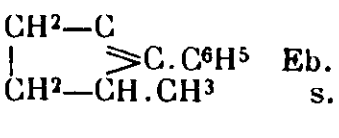
Amide de l'acide phényl-2.Δ_1-cyclopentène-carbonique.

Phényl-Δ_1-cyclopentène.

le second fournit :



F. 164-166° et



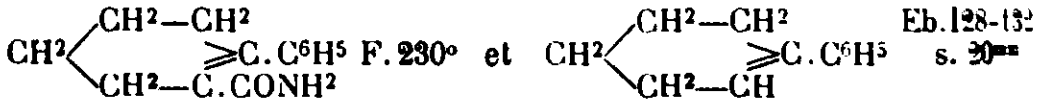
Eb. 116-117° s. 200mm

Amide de l'acide-1-phényl-2-méthyl-1-Δ_1-cyclopentène-carbonique.

Phényl-2-méthyl-1.Δ_1-Cyclopentène.

(1) A. Haller et Benoist, *Ann. Chim.* (9), 1912, t. 17, p. 33.
(2) Ed. Bauer, *Ann. Chim.* (9) (1914), t. 1, p. 342.

Quant au troisième, il donne :



Amide de l'acide phényl-2.Δ_1-cyclohexène-carbonique. — Phényl-2.Δ_1-cyclohexène.

Chapitre V. — Réactions de condensation avec les allylalcoylacétophénones et acétonaphtones

Comme l'ont déjà fait remarquer L. Claisen et Feyerabend (1) l'amidure de sodium est également un agent de condensation précieux (préparation des éthers β-cétoniques et glycidiques). Dans ces dernières réactions l'ammoniaque n'intervient pas et se trouve éliminé.

Il n'en est pas de même lorsqu'on fait agir ce réactif sur certaines cétones non saturées, comme les allyldialcoylacétophénones.

Au lieu de dédoubler ces cétones en amides pivaliques non saturées et benzène, l'amidure les transforme en trialcoylpyrrolidones et benzène.

Appliquée aux trois cétones allylées ci-dessous la réaction a donné naissance a trois pyrrolidones :

F. 92° Eb. 122-123°

3.3.5-Triméthyl pyrrolidone

F. 49°,5 Eb. 144°

3.5-Diméthyl-2.éthyl pyrrolidone.

F. 82° Eb. 134-136°

3.3-Diéthyl-5-méthyl pyrrolidone.

Les propriétés générales de ces combinaisons nouvelles et les

(1) L. Claisen et Feyerabend, *loc. cit.*

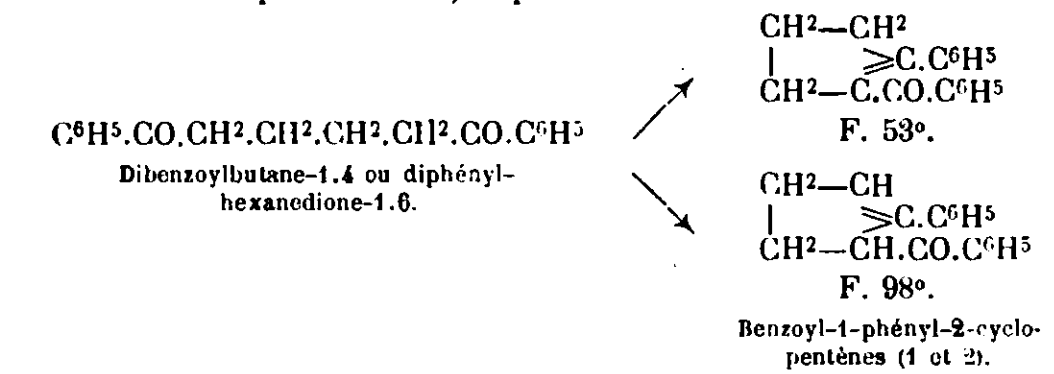
synthèse totale que nous avons effectuée de la première ne laissent aucun doute sur leur constitution (1).

Ajoutons que la diméthylallylacétonaphtone α fourni, dans des conditions encore non déterminées avec précision, tantôt l'allyldiméthylacétamide et de la naphtaline, suivant le mode de dédoublement régulier observé avec la majeure partie des trialcoylacétophénones et naphtones, tantôt de la naphtaline et de la triméthylpyrrolidone ayant exactement les mêmes propriétés que celle obtenue avec l'allyldiméthylacétophénone (2).

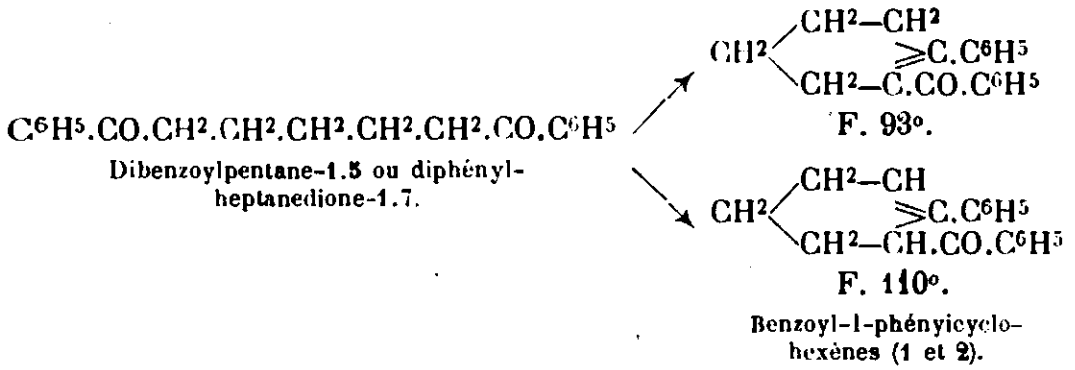
Chapitre VI. — Action de l'amidure de sodium sur quelques dicétones

Parmi les dicétones étudiées, nous signalerons le benzile $C^6H^5.CO.CO.C^6H^5$ envers lequel l'amidure se comporte comme la potasse alcoolique en donnant de l'acide benzilique $(C^6H^5)^2.COH.CO^2H$ (3).

Ed. Bauer (4) a d'autre part étudié l'action de l'amidure sur des dicétones 1.6 et 1.7 et a trouvé que ces deux composés se condensent respectively, le premier en :

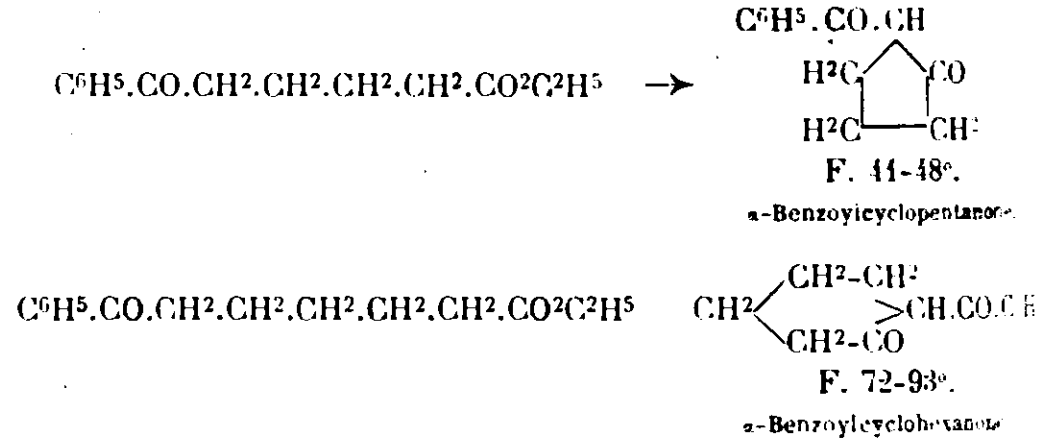


et le second suivant les schémas :



(1) A. Haller et Ed. Bauer, *C. R.*, 1914, t. **158**, p. 1085; 1915, t. **160**, p. 545.
(2) Volmar, *Thèse*, Paris, 1913, p. 55.
(3) Expériences inédites.
(4) Ed. Bauer, *Thèse*, Paris, 1913, p. 56 et 64; *Ann. Chim.* (9) 1914, t. **1**, p. 342.

Cette belle étude a été complétée par celle des produits de condensation réalisés par le traitement des éthers δ-benzoylvalérianique et ε-benzoylcaproïque par le même amidure ce qui a conduit à deux dérivés cycliques :



* * *

Nous voici arrivé au terme de notre exposé. Résumons en quelques mots le rôle joué par l'amidure de sodium dans l'élaboration des méthodes et des molécules dont nous avons donné quelques exemples :

1° Rôle de substituant à la façon du sodium avec *élimination d'ammoniac.*

2° Rôle comme agent de condensation et de cyclisation à la façon du sodium ou de l'alcoolate de sodium, encore avec *élimination d'ammoniac.*

3° Rôle d'agent de dédoublement ou de rupture de cycle avec *fixation de NH^3.*

4° Rôle d'agent de cyclisation avec fixation d'azote (pyrrolidones).

Dans ce rapide exposé nous nous sommes, pour ainsi dire, borné à relater les opérations où l'amidure intervient directement et n'avons pas insisté sur les nombreuses études latérales dont les nouvelles molécules ont fait l'objet.

Ce n'est qu'en passant que nous avons signalé quelques réactions subsidiaires auxquelles ces nouvelles matières se prêtent.

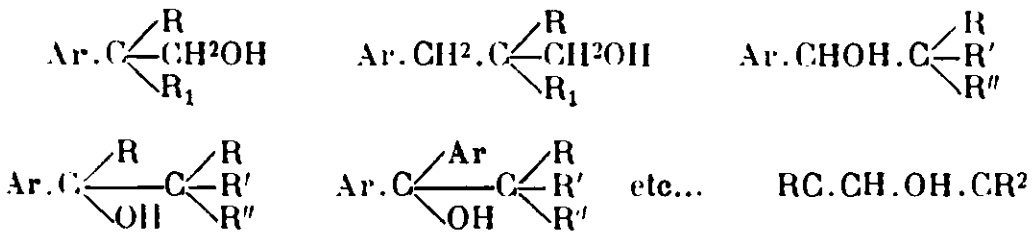
La constitution de beaucoup de substances mises au jour, leur caractère arborescent, la facilité avec laquelle elles peuvent être mises à la portée des chercheurs, ouvrent un champ très étendu aux investigations.

Parmi les exemples cités, nous avons vu que les δ-chloropropylidialcoylacétophénones conduisent, par l'ammoniaque, à des bases hydropyridiques substituées, que les allyldialcoylacétophénone et

acétonaphtone donnent naissance à des pyrrolidones trisubstituées quand on les traite par l'amidure, etc. Nous pouvons ajouter que ces mêmes allyldialcoylacétophénones fournissent, en raison de leur caractère non saturé, ou des dérivés bibromés ou des bromhydrines qui, à leur tour, conduisent à des composés cétooxyéthyléniques, à des cétoglycols, à des cétoacides, etc.

Mais, en dehors de ces dérivés, dont la genèse est, en quelque sorte due à des réactions normales, ou tout au moins facilement interprétables, quand elles sont inattendues, comme c'est le cas des pyrrolidones, il en est d'autres qui sont dues à des transpositions moléculaires plus ou moins compliquées.

Il en est ainsi des dérivés qui prennent naissance par déshydratation des nombreux alcools aborescents primaires, secondaires et tertiaires facilement accessibles en soumettant, pour les deux premières catégories, amides et cétones à l'action réductrice de l'alcool et du sodium, et pour les troisièmes les cétones à l'action des organo-magnésiens de M. Grignard. Pour ne citer que les plus simples des alcools qui renferment les complexes :



cycliques ou non cycliques ils n'abandonnent de l'eau qu'en subissant une profonde perturbation dans leur édifice moléculaire.

Nos méthodes de synthèses, telles qu'elles se présentent, ou combinées avec celles imaginées par Friedel et Crafts, M. Grignard et MM. Sabatier et Senderens, permettent de préparer tout un arsenal de matières intermédiaires ramifiées pour ces captivantes études de dynamique chimique. Nous avons déjà abordé ces études avec Édouard Bauer et Mme Ramart, mais leur représentant le plus autorisé, en France, est incontestablement M. Tiffeneau avec son école.

Si dans ce labeur continu qui s'étend sur une période de près de 18 ans, y comprises les années de guerre, nous avons réussi à fixer le rôle dévolu à l'amidure de sodium dans toutes nos synthèses, nous le devons à nos collaborateurs et à nos élèves. Notre très regretté préparateur Édouard Bauer fut, parmi eux, le plus zélé, le plus constant et le plus habile. Je ne saurais terminer cette conférence sans rendre un hommage ému et reconnaissant à

sa mémoire. Je tiens également à remercier Mme Ramart de sa fidèle collaboration.

Des études de la nature de celles qui nous ont occupés exigent l'emploi de matières premières qui ne sont pas d'un usage courant dans le commerce. Nous nous faisons un devoir et un plaisir de reconnaître que la maison Poulenc a fait et fait journellement des efforts considérables pour mettre à la disposition des hommes de laboratoires les produits, parfois rares, indispensables à leurs recherches.

A. HALLER.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 87. — Etudes sur les argiles (II). Analyse centésimale et analyse rationnelle, emploi du microscope ; par MM. O. BOUDOUARD et J. LEFRANC.

(28.7.1922.)

Les résultats numériques précédents (1) se rapportent à la composition centésimale des argiles sans se préoccuper de la forme sous laquelle sont combinés entre eux les divers éléments révélés par l'analyse : c'est l'*analyse globale*.

Mais il est intéressant de déterminer les éléments constituants d'une argile au point de vue de la nature et de la proportion des divers constituants : c'est l'*analyse rationnelle*.

Il n'est malheureusement pas encore très facile de rechorcher exactement quels sont les minéraux qui entrent dans la composition d'une argile, quel est leur état, quelles sont leurs proportions : toutes les propriétés d'une argile pourraient en effet s'en déduire, et on pourrait ainsi prévoir et préciser leurs applications dans les arts.

L'emploi de la lévigation permet de reconnaître la texture d'une argile. Cependant la possibilité de mettre les matières premières sous la forme de poudre impalpable rend difficile, pour ne pas dire impossible, l'emploi des procédés mécaniques de séparation des divers constituants d'une argile.

La quantité d'eau contenue dans les argiles chauffées à des températures constantes donne aussi des renseignements. Mais le problème apparaît et reste complexe.

Il est donc indispensable de recourir à l'*analyse chimique*, si l'on veut avoir des renseignements directement utiles à la pratique industrielle. Seger en Allemagne et Vogt en France ont particulièrement étudié cette question. Vogt a systématiquement étudié

(1) Voir ce Recueil, p. 976.

l'action des divers réactifs sur les constituants ordinaires des kaolins et des argiles; il a créé une méthode d'analyse, dite *rationnelle*, qui repose sur les considérations expérimentales suivantes :

1° L'argile, le kaolin, le mica sont attaqués par l'acide sulfurique bouillant. Le quartz et le feldspath résistent presque complètement;

2° L'argile, le kaolin, le mica magnésien (biotite) sont décomposés par une solution bouillante de soude caustique ($d = 1,8$). le quartz est faiblement attaqué; le mica blanc (muscovite) et le feldspath résistent presque complètement à cette attaque.

L'action de l'acide sulfurique permettra donc de connaître la teneur en quartz et en feldspath; l'action de la soude séparera le mica blanc du mica magnésien.

Dans les dernières années de sa vie, Verneuil avait étudié et cherché à préciser la technique de l'analyse rationnelle telle qu'elle avait été décrite par Vogt. Mais quelle que puisse être la valeur de cette méthode d'analyse, il faut remarquer de suite qu'une analyse élémentaire par les méthodes ordinaires est indispensable pour l'interprétation des résultats obtenus.

Nous ne donnerons pas les détails techniques des opérations chimiques qui sont conduites de manière à doser :

Quartz et feldspath inattaqués, par différence;

Le feldspath $6SiO^2, Al^2O^3, M^2O$, à partir des alcalis du précédent résidu;

Le mica, à partir de l'alcali soluble dans l'acide, et

La kaolinite $2SiO^2, Al^2O^3, 2H^2O$, à partir de l'alumine de même origine.

Voici quelques résultats relatifs à la *terre de pipe de Poivilliers* (Eure-et-Loir). Les analyses ont été faites par le même opérateur.

	Analyse globale.	Soluble dans SO^4H^2.	Insoluble dans SO^4H^2.
1° $SiO^2 + TiO^2$	56,07	34,53 (trouvé 32,8)	22,17
Al^2O^3	29,06	29,60	0,01
Fe^2O^3	0,03	0,30	»
CaO	0,07	0,69	0,01
K^2O	0,65	0,63	0,02
Na^2O	0,65	0,61	0,06
Perte au rouge	9,37	9,37	»
Eau hygrométrique	2,87	2,87	
	100,74	78,60	22,27

L'interprétation de ces résultats donne pour composition minéralogique :

Kaolinite	68,66
Muscovite	5,49
Sable	22,17
Eau hygrométrique	2,87
Non dosés et pertes	0,81
	100,00

		Analyse globale.	Soluble dans SO^4H^2.	Insoluble dans SO^4H^2.
2°	$SiO^2 + TiO^2$	58,39	35,56 (trouvé 33,76)	22,83
	$Al^2O^3 + TiO^2$	30,79	30,78	0,01
	CaO	0,72	0,71	0,01
	K^2O	0,67	0,66	0,02
	Na^2O	0,67	0,65	0,06
	Perte au rouge	9,64	9,64	»
		100,88	78,00	22,93
3°	$SiO^2 + TiO^2$	57,49	32,40 (trouvé 35,11)	25,08
	$Al^2O^3 + TiO^2$	28,56	28,55	0,01
	Fe^2O^3	1,81	1,81	»
	CaO	0,76	0,75	0,01
	K^2O	0,61	0,61	0,00
	Na^2O	0,42	0,41	0,01
	Perte au rouge	9,64	9,64	»
		99,29	74,17	25,11
4°	$SiO^2 + TiO^2$	56,82	32,48 (trouvé 34,21)	24,34
	$Al^2O^3 = TiO^2$	29,33	29,32	0,01
	Fe^2O^3	1,83	1,83	»
	CaO	0,73	0,72	0,01
	K^2O	0.60	0,58	0,02
	Na^2O	0,33	0,31	0,02
	Perte au rouge	9,80	9,80	»
		99,41	75,04	24,40

		Analyse globale.	Soluble dans SO^4H^2.	Insoluble dans SO^4H^2.
5°	$SiO^2 + TiO^2$	56,69	33,03	23,66
	$Al^2O^3 + TiO^2$	29,86	29,77	0,08
	Fe^2O^3	1,98	1,97	0,016
	CaO	0,74	0,72	0,02
	K^2O	0,67	0,64	0,02
	Na^2O	0,39	0,37	0,016
	Perte au feu	9,63	9,63	»
		99,96	76,13	23,612

Cette dernière analyse a été interprétée comme suit :

Kaolinite	62,49
Muscovite	5,67
Sable	24,98
Roches indéterminées	6,86
	100,00

Les roches indéterminées renferment : TiO^2, Fe^2O^3, CaO, Na^2O et un reste Al^2O^3, environ 3,88 0/0.

Discussion de la méthode.

Le principe fondamental de la méthode repose sur la solubilité du mica dans l'acide sulfurique et l'inattaquabilité du feldspath hexasilicique, dans les conditions de l'expérience.

La famille des feldspaths comprend une série de roches, plus ou moins siliceuses, dont la résistance chimique aux divers réactifs varie avec la composition. Il est donc prudent d'admettre que l'inattaquabilité du feldspath hexasilicique n'est pas aussi absolue que le suppose la théorie de l'analyse rationnelle; sa résistance aux réactifs, pour une concentration donnée, est certainement fonction de certains facteurs, parmi lesquels le degré de finesse, autrement dit la surface d'attaque, et la durée de l'attaque.

L'examen des propriétés des différents feldspaths conduit aux observations suivantes :

1° *Anorthite.* — $2SiO^2.Al^2O^3.CaO$, complètement attaquable par les acides avec formation de silice pulvérulente;

2° *Labradorite.* — $3SiO^2.Al^2O^3.CaO$, contenant généralement de 1 à 5 0/0 de soude, difficilement attaquable par l'acide chlorhydrique;

3° *Andésine.* — $4SiO^2.Al^2O^3.RO$ ($R = Na^2$, Ca), incomplètement attaquable;

4° *Oligoclase.* — $5SiO^2.Al^2O^3.Na^2O$, presque inattaquable;

5° *Albite* et *orthose.* — $6SiO^2.Al^2O^3.R^2O$, inattaquables.

La stabilité particulière des feldspaths hexasiliciques autorise à interpréter en mica les alcalis solubilisés, qui pourraient cependant appartenir à des feldspaths moins siliceux, et par conséquent moins résistants aux réactifs.

La teneur en quartz serait une base d'interprétation plus solide; malheureusement, on la détermine par différence à la suite de traitements alcalins répétés et prolongés, qui peuvent modifier la teneur en quartz réel.

Il serait plus exact, dans la partie inattaquée, de doser la silice

totale par attaque au carbonate alcalin. On aurait en même temps l'alumine qu'on exprimerait en $6SiO^2.Al^2O^3,K^2O$, et dont on déterminerait immédiatement K^2O et $6SiO^2$. La silice totale, diminuée de la silice feldspathique, donnerait la silice quartz.

En général, la chaux, faute de meilleure interprétation, figure dans les éléments de roches indéterminées. Ce classement, facile d'ailleurs, fausse la teneur en kaolinite ou en quartz, suivant que la chaux préexiste à l'état d'anorthite ou de labradorite. La chaux, à l'état de carbonate, serait facilement décelée par une attaque à l'acide acétique faible (dégagement d'anhydride carbonique ou chaux dissoute).

Les observations qui précèdent, ajoutées aux éléments personnels d'appréciation qui peuvent intervenir dans les calculs, jettent un doute sur l'interprétation des données analytiques, lors de l'analyse rationnelle d'une argile.

En outre, les matières argileuses formées par la décomposition des roches feldspathiques, peuvent contenir des débris détritiques de minéraux de nature extrêmement variables des substances formées au sein des eaux par voie chimique, par simple ou double décomposition.

Il faut remarquer enfin, dans l'important travail de Lavezard et Vogt sur les argiles de France (1), que tous les alcalis se trouvent généralement solubilisés par le traitement sulfurique, ce qui oblige à les interpréter en mica comme le veut la méthode. Mais il en résulte que l'inattaquabilité des feldspaths semble plus théorique que pratique.

Des essais particuliers faits au laboratoire sur les attaques des feldspaths par les réactifs chimiques confirment d'ailleurs les résultats signalés par M. Henry S. Washington et publiés dans l'*American Ceramic Society* (1918, p. 405) (2).

Composition minéralogique à partir de l'analyse centésimale et de l'étude microscopique.

Il nous a alors semblé que l'emploi simultané des méthodes analytiques ordinaires et de la technique microscopique pourraient donner plus sûrement et plus rapidement que l'analyse dite rationnelle, les résultats susceptibles d'établir la composition minéralogique d'une roche, d'une argile.

(1) Contribution à l'étude de la céramique (*Bull. de la Soc. d'Encouragement pour l'Industrie nationale*, p. 113; 1906).

(2) Calculs de l'analyse rationnelle des argiles.

Analyse centésimale.

Supposons une matière minérale synthétique formée comme suit :

Quartz	12	
Kaolinite	83	
Feldspath orthose	3	
— calcique	2	(anorthite)
	100	

correspondant à la composition centésimale :

H^2O	11,54
SiO^2	53,47
Al^2O^3	34,04
CaO	0,40
K^2O	0,50
	99,95

Déterminons la quantité de molécules de chacun des constituants, existant dans la matière minérale; il suffit de diviser les proportions centésimales ci-dessus par les poids moléculaires respectifs :

H^2O	11,54 :	18	= 0,6411	molécule
SiO^2	53,47 :	60,3	= 0,8867	—
Al^2O^3	34,04 :	102,2	= 0,3330	—
CaO	0,40 :	56,10	= 0,0071	—
K^2O	0,50 :	94,2	= 0,0053	—

La potasse calculée en feldspath orthose $6SiO^2, Al^2O^3, K^2O$ donne :

$$0,0053(K^2O.Al^2O^3.6SiO^2) = 0,0053\,K^2O;\ 0,0053\,Al^2O^3;\ 0,0318\,SiO^2$$

Chaux calculée en anorthite $2SiO^2.Al^2O^3.CaO$:

$$0,0071(CaO.Al^2O^3.2SiO^2) = 0,0071\,CaO;\ 0,0071\,Al^2O^3;\ 0,0142\,SiO^2$$

La différence entre l'alumine totale (0,333) et l'alumine des feldspaths (0,0053 + 0,0071 = 0,0124) correspond à l'alumine de la kaolinite :

$$0,330 - 0.0124 = 0,3206\,Al^2O^3$$

$$0,3206(2H^2O.Al^2O^3.2SiO^2) = 0,6412\,H^2O + 0,3206\,Al^2O^3 + 0,6412\,SiO^2$$

Silice combinée :

$$0,0318 + 0,0142 + 0,6412 = 0,6872$$

D'où silice libre (quartz) :

$$0,8867 - 0,6872 = 0,1995$$

Ayant ainsi déterminé les proportions moléculaires relatives des constituants, il est facile d'en déduire les proportions centésimales en faisant intervenir les poids moléculaires des corps considérés :

Feldspath orthose	$0,0053 \times 558,2 = 2,96$
Anorthite.....	$0,0071 \times 278,9 = 1,98$
Kaolinite.....	$0,3206 \times 258,8 = 82,97$
Quartz.....	$0,1995 \times 60,3 = 12,02$

Partant de la composition centésimale, on retrouve ainsi par un calcul simple le mélange synthétique original :

Quartz.....	12
Kaolinite	83
Feldspath orthose.....	3
Anorthite.....	2

Il est donc possible de fixer avec sa seule composition centésimale la composition minéralogique d'une argile, et ce, avec un degré d'exactitude plus grand que dans la méthode d'analyse rationnelle où peuvent intervenir des causes d'erreur indépendantes de la volonté de l'opérateur.

Emploi du microscope.

Dès son origine, la méthode d'analyse rationnelle, dans laquelle on retrouvait une grande analogie avec l'*analyse immédiate* employée en chimie organique, avait présenté un certain intérêt. On avait omis, dans ce genre de recherches, d'utiliser les puissants moyens d'investigation mis à notre disposition par la pétrographie (*Fouqué*, *Michel-Lévy*, *Lacroix*).

L'étude des roches en lames minces, au microscope polarisant, entre nicols croisés, fournit au chimiste un ensemble de données optiques de premier ordre sur les minéraux.

Non seulement qualitativement, mais aussi quantitativement, avec une approximation suffisante, que ce soit dans une roche éruptive, mais aussi dans une roche sédimentaire, un praticien exercé peut déterminer les différents minéraux qui la constituent.

Le microscope apparaît alors comme un précieux appareil de recherches dont les renseignements qualitatifs sont d'un grand secours pour le chimiste lorsque en possession d'une analyse chimique centésimale d'une roche, il voudra en fixer la composition minéralogique,

Récemment, M. Bertrand montrait que de nombreuses argiles, dans lesquelles l'analyse chimique semblait indiquer des teneurs en mica allant jusqu'à 2 0/0, n'en laissaient apparaître au microscope que tout à fait exceptionnellement. Dans l'interprétation des résultats d'analyse chimique, il convenait donc d'abandonner le calcul des alcalis comme intéressant la présence des micas.

Nous avons donné plus haut les résultats de l'analyse rationnelle de l'argile de Poisvilliers, et au cours de la discussion critique de la méthode générale d'analyse rationnelle, nous appuyant sur des considérations d'ordre purement chimique, nous étions arrivés à une conclusion tout à fait identique.

Très difficile tant au point de vue de l'exécution que de l'interprétation, très discutable en ce qui concerne les résultats pratiques à en déduire, l'analyse rationnelle ne semble plus présenter aucun intérêt immédiat. L'analyse centésimale d'une matière première et son examen microscopique, au contraire, fournissent un ensemble de données directement utilisables pour en fixer la composition minéralogique. Nous connaissons une importante usine de produits céramiques qui pour l'emploi raisonné et méthodique de ses matières premières n'a pas hésité à établir une documentation de tout premier ordre ; ainsi armée, elle reproduit des produits manufacturés toujours semblables à eux-mêmes, donnant pleine et entière satisfaction à sa clientèle.

Nous signalons incidemment, à toutes fins utiles, ces résultats immédiats obtenus dans l'étude des terres argileuses par une application directe des méthodes scientifiques dans une technique industrielle qui vivait uniquement sur un passé d'empirisme déjà ancien.

N° 88. — Les altérations de l'acroléine et les antioxygènes (III) ; par MM. Charles MOUREU et Charles DUFRAISSE.

(16.10.1922.)

Ainsi que nous nous sommes bornés à l'indiquer dans notre première communication sur l'autoxydation (1), c'est en examinant soigneusement les conditions de l'altération de l'acroléine que nous avons été amenés, de proche en proche, à reconnaître que l'autoxydation (oxydation spontanée, par l'oxygène libre) d'un grand nombre de substances pouvait être entravée par la présence

(1) Charles MOUREU et Charles DUFRAISSE, *Sur l'autoxydation : les antioxygènes*, *C. R.*, 1922, t. 174, p. 258.

de traces de certains corps, nommés par nous *antioxygènes*, et que, d'une manière générale, la propriété antioxygène se rencontrait chez les corps à fonction phénol. Cette étude fut l'occasion d'un grand nombre de constatations fort curieuses et d'expériences très variées. Il nous a paru qu'il serait intéressant de décrire la marche générale de notre travail, afin de montrer ainsi comment la conclusion pratique à laquelle il a abouti devait être le résultat fatal de l'enchaînement logique des observations et des réflexions.

Tel sera l'objet de la première partie du présent mémoire.

Dans la seconde, nous préciserons et nous nous efforcerons d'élucider certains points de la première restés obscurs, et nous mettrons en évidence la grande sensibilité de l'acroléine à l'action de la lumière. Ce sera pour nous l'occasion de donner quelques-uns des résultats que nous avons obtenus en cherchant à pénétrer le mécanisme de l'autoxydation et, par suite, de l'action antioxygène.

I. — Comment nous avons été conduits a reconnaitre la propriété antioxygène des phénols.

Origine du travail. — On sait que, dès le début de la guerre des gaz, au printemps de 1915, l'emploi de l'acroléine, dont les propriétés agressives sont bien connues, fut envisagé. Or, cette substance est éminemment altérable, se transformant spontanément, et parfois très rapidement, tantôt en une résine insoluble (disacryle), tantôt en une résine soluble (altération visqueuse) (1). Il fallait donc, avant toutes choses, trouver le moyen de la stabiliser.

L'un de nous put établir, en collaboration avec M. Adolphe Lepape, un premier procédé de stabilisation (2); il consiste à conduire la préparation classique de l'acroléine (déshydratation de la glycérine par le bisulfate de potasse) avec un ensemble de précautions qui permettent, d'une part, la formation spontanée de substances stabilisantes, et, d'autre part, l'élimination des substances nuisibles. En fait, le produit ainsi obtenu, qui a donné lieu à une importante fabrication industrielle, est susceptible de se conserver très longtemps sans altération notable. Nous en

(1) Voir, pour les détails des phénomènes, Charles Moureu et Charles Dufraisse, *Les modes d'altération spontanée de l'acroléine*, *Ann. Chim.* (9), 1921, t. 15, p. 160.

(2) Charles Moureu et Adolphe Lepape, *Procédé empirique de stabilisation de l'acroléine*, *Ann. Chim.* (9), 1921, t. 15, p. 172.

parlerons, au cours de ce mémoire, sous le nom d'*acroléine industrielle*.

Le problème de la stabilisation de l'acroléine n'était cependant pas entièrement résolu. Le procédé mis en œuvre présentait, en effet, un grand défaut : la nature des substances stabilisantes restait mystérieuse, de sorte qu'il n'était pas possible d'en déterminer la proportion, ni, par conséquent, de la modifier en cas de déficit ou d'excès. Cette préoccupation d'ordre pratique nous incita à poursuivre l'étude de la stabilisation de l'acroléine. La découverte des propriétés stabilisantes des phénols en fut la conséquence (1).

Un tel résultat était d'autant plus imprévu que le mécanisme de l'action stabilisante nous échappait complètement. Cependant, des faits bizarres, inexpliqués, étaient observés par M. Lepape au cours des opérations de fabrication. Il constatait, notamment, que quand l'acroléine industrielle, toujours acide, l'était au delà d'un certain degré, elle se transformait plus ou moins rapidement en résine soluble, la vitesse de la transformation croissant avec l'acidité, tandis que les échantillons qui avaient subi une agitation assez prolongée avec le bicarbonate de soude (2), étant doués d'une acidité inférieure à l'acidité limite, ne donnaient pas la résine soluble. D'un autre côté, la détermination de l'acidité manquait de netteté aux réactifs. Et la question apparaissait d'autant plus obscure que l'addition d'un acide étranger, tel que l'acide acétique, non seulement ne favorisait pas la transformation en résine soluble, mais semblait, au contraire, l'entraver.

Tout cela devait être tiré au clair, si l'on voulait préciser les conditions d'une bonne fabrication. Les expériences instituées dans ce but nous ont conduits à établir un fait capital, à savoir que l'acroléine était protégée contre l'autoxydation par les mêmes substances (hydroquinone, pyrocatéchine, etc.) qui la protègent contre la condensation en disacryle, et à mettre ainsi en évidence l'étroite dépendance qui existe entre l'autoxydation de l'acroléine et sa condensation. Par la suite, l'action protectrice des phénols a pu être démontrée vis-à-vis d'un grand nombre d'autres substances autoxydables.

(1) Charles Moureu, Charles Dufraisse et Paul Robin, *Recherche méthodique de composés stabilisants contre la formation du disacryle*, *Ann. Chim.* (9), 1921, t. **15**, p. 181. — Charles Moureu, Charles Dufraisse, Paul Robin et Jean Pougnet, *Action stabilisante des corps à fonction phénolique*, *Ann. Chim.* (9), 1922, t. **15**, p. 190.

(2) Charles Moureu et Adolphe Lepape, *Procédé empirique de stabilisation de l'acroléine, préparation de l'acroléine*, *Ann. Chim.* (9), 1921, t. **15**, p. 172-181.

On voit par là que c'est un problème purement industriel qui se trouve à l'origine de notre travail.

Nous allons décrire sommairement nos expériences. L'ordre logique dans lequel nous les présentons se confond sensiblement avec l'ordre chronologique de leur exécution. L'acidité de l'acroléine nous ayant paru être le nœud de la question, nous avons naturellement commencé par une étude très attentive de ce phénomène.

1) *Dosage de l'acidité de l'acroléine.*

On employait une liqueur de baryte décinormale, avec le tournesol et la phénolphtaléine comme indicateurs. On opérait tantôt avec de l'acroléine seule (sans solvant), tantôt avec des solutions aqueuses ou alcooliques de concentrations diverses. Les virages, généralement peu nets, l'étaient d'autant moins que l'acidité était plus forte. Voici quelques chiffres : (Tableau I).

TABLEAU I.

Désignation des échantillons.	Nombres de cc. de baryte $n/10$ qui neutralisent 10 gr. d'acroléine en présence de :		Différence.
	Phtaléine.	Tournesol.	
I. — Titrages concernant le même échantillon :			
Seul	1,0	0,3	0,7
En solution alcoolique au 1/5	0,9	0,1	0,8
— alcoolique au 1/10	0,9	0,1	0,8
— aqueuse au 1/5	0,8	0,4	0,4
— aqueuse au 1/10	0,8	0,5	0,3
II. — Titrages concernant quelques échantillons d'origines diverses, en solution dans l'eau :			
Échantillon n° 1	0,3	0,2	0,1
— 2	5,9	3,4	2,5
— 3	1,8	0,9	0,9
— 4	1,1	0,6	0,5
— 5	2,5	1,7	0,8
— 6	1,2	0,6	0,6
— 7	1,5	0,8	0,7
— 8	1,2	0,6	0,6

Des renseignements intéressants nous sont apportés par cette première série d'essais :

1° La dilution et la nature des solvants (eau, alcool) ne modifient pas d'une manière essentielle les résultats des dosages (aussi, pour plus de commodité, la plupart des titrages ont-ils été pratiqués par la suite en solution aqueuse) ;

2° L'acidité au tournesol se montre toujours notablement plus faible qu'à la phtaléine; en solution aqueuse, la différence est assez régulièrement du simple au double.

Nous ajouterons ici que l'acroléine, d'après nos observations, supporte assez bien l'alcalinité au tournesol, tandis qu'elle se transforme très rapidement (quelquefois presque instantanément) en résine soluble quand le milieu est alcalin à la phtaléine.

2) *Titrage d'un acide en présence d'acroléine.*

La première idée qui venait à l'esprit était que l'acidité de l'acroléine provenait d'un acide qui se serait formé dans l'autoxydation de l'acroléine, et plus probablement de l'acide acrylique, qui aurait pris naissance par simple fixation d'un atome d'oxygène :

$$CH^2{=}CH{-}CHO \xrightarrow{+O} CH^2{=}CH{-}CO^2H$$

Dans ce cas, on devrait trouver la même acidité à la phtaléine et au tournesol. Or, nous venons de voir que les deux acidités sont très différentes (environ du simple au double en solution aqueuse). Ce fait bizarre ne serait-il pas dû à l'action de l'acroléine, qui troublerait les titrages ? C'est en vue de pouvoir répondre à cette question que nous avons eu l'idée de titrer un acide connu en présence d'acroléine.

De l'acroléine en solution aqueuse, dont on avait d'abord mesuré l'acidité au tournesol et à la phtaléine, fut donc additionnée de doses déterminées d'acide chlorhydrique, et, après des temps variés, les titrages furent effectués avec les deux indicateurs. On trouva que l'acidité totale était, dans tous les cas, égale à la somme de l'acidité préalablement déterminée de l'acroléine seule et de celle de l'acide chlorhydrique ajouté. Quant à la différence entre les résultats des dosages au tournesol et à la phtaléine, elle restait la même quand on opérait soit avec l'acroléine seule soit avec l'acroléine additionnée d'acide chlorhydrique : l'acide chlorhydrique présente donc la même acidité vis-à-vis des réactifs

colorés, que le titrage soit fait sur l'acide seul ou en présence d'acroléine (Tableau II).

TABLEAU II. — *Titrage de l'acidité de l'acroléine en solution aqueuse au 1/5e après addition d'acides étrangers.*

Désignation des échantillons.	Nombres de cc. de baryte n/10 qui neutralisent 10 gr. d'acroléine, déduction faite de l'acidité due à l'acide ajouté.		Différence.
	Phtaléine.	Tournesol.	
I. — Acide chlorhydrique ajouté à la dose de 0gr,008 environ pour 10 gr. d'acroléine.			
Témoin (sans acide étranger).....	1,2	0,6	0,6
Titrage immédiatement après addition d'acide	1,5	0,8	0,7
Titrage après 3 heures.....	1,2	0,6	0,6
— après 36 heures.....	1,7	0,7	1,0
Moyennes.....	1,4	0,7	0,7
II. — Acide acétique ajouté à la dose de 0gr,014 environ pour 10 gr. d'acroléine.			
Témoin (sans acide étranger).....	1,7	1,0	0,7
Titrage immédiatement après addition d'acide.....	1,4	0,7	0,7
Titrage après 36 heures.....	1,7	0,9	0,6
— après 3 jours.....	1,6	1,0	0,6
Moyennes.....	1,6	0,9	0,7

NOTA. — Les écarts entre les chiffres successifs et leur moyenne ne dépassent que de très peu les écarts résultant de l'indétermination de ce genre de mesures.

On obtenait d'ailleurs des résultats parallèles aux précédents quand on substituait l'acide acétique à l'acide chlorhydrique.

Une conclusion ferme se dégageait de ces essais; la présence de l'acroléine ne modifie pas l'acidité des acides vrais, et ce que nous appelions acidité de l'acroléine ne pouvait pas être rapporté à un acide véritable tel que l'acide acrylique.

3) *Essais en vue de déterminer si l'acidité de l'acroléine ne serait pas due à une forme tautomérique.*

On observait que l'acroléine industrielle, lorsqu'elle avait subi des transvasements et qu'elle était conservée, sans précautions spéciales, dans des flacons en vidange, présentait une acidité toujours faible et n'oscillant que dans des limites relativement étroites (0cc,5 à 2 cc. de baryte $n/10$ pour 10 gr. d'acroléine).

Cette constance de l'acidité de l'acroléine industrielle, rapprochée de la conclusion précédente (non-formation d'un acide comme l'acide acrylique), tendait à faire écarter l'hypothèse d'une oxydation (1), qui aurait dû avoir pour conséquence l'augmentation progressive de l'acidité (on sait, en effet, que l'aldéhyde benzoïque, par exemple, conservé dans les conditions que nous venons d'indiquer pour l'acroléine industrielle, prend une acidité qui va toujours en croissant); rapprochée, d'autre part, de l'allure bizarre de l'acidité, elle nous amena à penser que celle-ci était peut-être due à quelque forme tautomérique de l'acroléine. Nous en avions envisagé plusieurs.

En vue de la rechercher, toute une série de titrages furent exécutés sur des échantillons d'acroléine aussi divers que possible (degré de pureté, ancienneté, origine, antécédents, stabilisation, fractionnements, etc.). Nous nous bornerons à résumer ceux de ces essais qui furent les plus instructifs.

En rectifiant de l'acroléine industrielle, on constatait que la portion de tête possédait une acidité très élevée à la phtaléine et peu élevée au tournesol, et le titrage présentait une analogie frappante

(1) Un certain nombre d'auteurs et la plupart des traités généraux indiquent que l'acroléine s'autoxyde facilement. On voit que, tout au moins pendant une certaine période de nos recherchos, nous avons été amenés à mettre en doute cette opinion, bien qu'elle soit généralement admise. En dehors des observations et des expériences positives relatées dans le présent mémoire, d'autres faits étaient de nature à renforcer notre doute et à faire mettre sur le compte d'impuretés accidentelles (acétaldéhyde, etc., p. ex.) les corps acides que les auteurs prétendaient avoir vu résulter de l'action de l'oxygène sur l'acroléine. En particulier, l'obtention d'acide acrylique par autoxydation a fait l'objet de nombreuses recherches en raison de l'intérêt qu'elle aurait présenté : à notre connaissance, toutes ces recherches avaient échoué (nous en verrons la raison par la suite, p. 1173). D'autre part, des essais inédits (Lepape) effectués sur la vapeur d'acroléine tendaient à démontrer que cette vapeur ne s'autoxyde pas : (le fait a d'ailleurs été prouvé depuis d'une façon plus précise par nous (*C. R.*, 1922, t. 174, p. 258). Le fait que l'acroléine, contrairement à l'opinion commune, pouvait ne pas s'autoxyder, ne nous surprenait donc pas.

avec un autre titrage qu'on exécutait en présence de gaz carbonique (dans les deux cas, les virages au tournesol et à la phtaléine étaient d'ailleurs très imprécis) ; nous n'éprouvâmes aucune difficulté à identifier l'acide de la portion de tête avec l'acide carbonique lui-même, qui put être aisément caractérisé et même dosé (1). Au contraire, les portions mitoyennes présentaient des degrés d'acidité variables, allant de zéro à des valeurs parfois élevées ; c'était l'acidité ordinaire de l'acroléine décrite plus haut, caractérisée par sa nature bizarre et par le fait qu'au tournesol elle était environ le double de ce qu'elle apparaissait avec la phtaléine (Tableau III).

TABLEAU III.

Désignation des échantillons.	Nombres de cc. de baryte $n/10$ qui neutralisent 10 gr. d'acroléine.	
	Phtaléine.	Tournesol.
Fraction de tête d'une rectification d'acroléine industrielle (les deux virages ne sont pas nets).....	8,0 abondant précipité de carbonate	2,1 pas de précipité
Fraction moyenne recueillie directement dans l'eau distillée (les deux virages sont *très nets*).....	0,1	une goutte
Acroléine additionnée volontairement de gaz carbonique (les deux virages ne sont pas nets).....	11 abondant précipité de carbonate	2,5 pas de précipité

D'un autre côté, si, à la vérité, l'acroléine stabilisée par l'hydroquinone, la pyrocatéchine, etc., possédait également des acidités variables, manquant de netteté aux virages et doubles à la phtaléine de leur valeur au tournesol, on trouvait parfois ces acidités extrêmement faibles (Tableau IV).

(1) Cet acide carbonique provient évidemment du bi-carbonate de soude solide ayant servi à neutraliser l'acroléine en fin de fabrication. On constatait d'ailleurs, quand on examinait l'acroléine au moment où elle venait d'être fabriquée, qu'elle possédait des teneurs élevées en acide carbonique.

Nous avons en outre reconnu, par une expérience directe, que le gaz carbonique se dissolvait abondamment dans l'acroléine. Et nous pensons que, dans la stabilisation de l'acroléine industrielle, il joue un rôle utile en créant une atmosphère pauvre en oxygène.

TABLEAU IV.

Nature et proportion du stabilisant.	Nombres de cc. de baryte n/10 qui neutralisent 10 gr. d'acroléine, déduction faite de l'acidité du stabilisant.	
	Phtaléine.	Tournesol.
Pyrocatéchine au 1/200.....	1,0	0,1
Hydroquinone au 1/200.....	0,5	0,1
Pyrocatéchine au 1/250.....	5,2	2,2
Hydroquinone au 1/250.....	4,5	2,5
Pyrocatéchine au 1/2000.....	1,6	1,2
— 1/250.....	0,8	0,4
— 1/250.....	1,0	0,4
— 1/200.....	0,5	0,2
— 1/1000.....	0,1	une goutte

Dans une expérience exécutée avec des soins tout spéciaux, un échantillon d'acroléine, d'acidité connue, fut distillé à froid, sous pression réduite, et l'on titra l'acidité du distillat et du résidu. On constata que le distillat n'était pas acide, et que l'acidité était intégralement restée dans le résidu. Cette expérience, outre qu'elle établissait ce fait important que l'acroléine distillée dans le vide n'est pas acide, écartait du même coup l'idée d'une forme tautomérique, qui n'eût pas comporté une séparation aussi nette.

4) *Etroite dépendance de la transformation en disacryle et de l'autoxydation. Les mêmes agents protègent l'acroléine contre l'une et l'autre. Antioxygènes.*

Puisque l'acidité de l'acroléine n'était pas volatile et qu'on ne pouvait pas l'attribuer à une forme tautomérique, quelle était donc sa nature? Avait-on affaire à quelque produit de condensation acide?

a) On prépara des échantillons d'acroléine qui non seulement était très pure, mais qui, grâce à la mise en œuvre d'une technique spéciale, avait pu être distillée, condensée et conservée sans avoir à aucun moment subi le moindre contact avec l'air. Nous supprimions ainsi l'action perturbatrice possible de l'oxygène.

Notre appareil, absolument hermétique, était tout entier construit en verre soufflé.

Un ballon de 500 cc. A est muni d'un tube effilé plongeant jusqu'au fond et d'une tubulure latérale. Celle-ci le met en communication avec une série de petits ballons *a*, *b*, *c*, *d*, *e* (de 30 cc. de capacité environ) portant eux aussi un tube plongeur et une tubulure latérale. Le dernier ballon *e* est relié à un barbotteur à huile de vaseline, lui-même en relation avec un dernier ballon semblable aux précédents *g*, mais pouvant être isolé du reste de

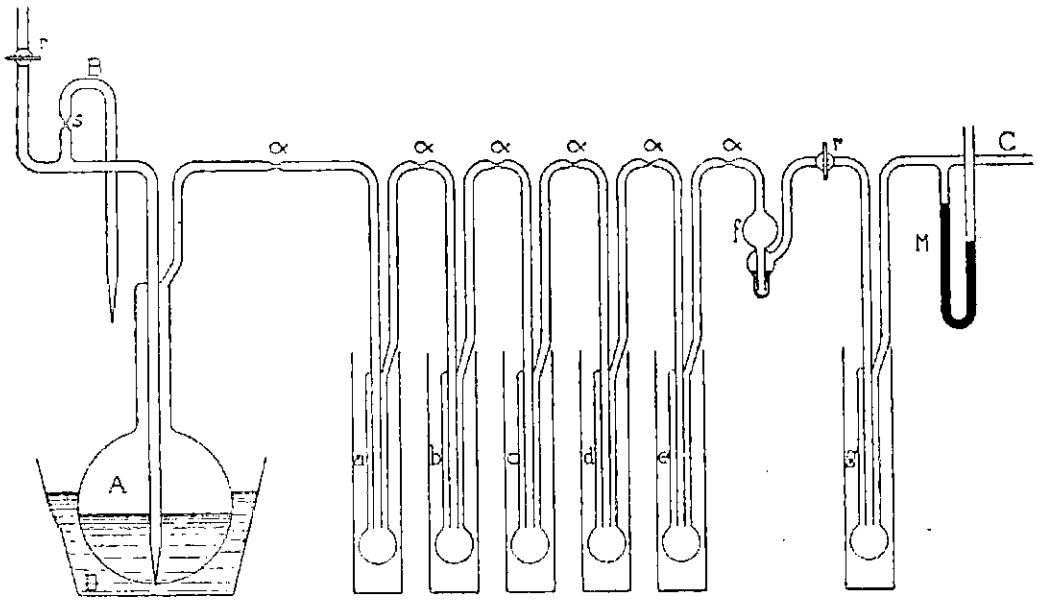


Fig. 1. — Appareil pour distiller l'acroléine sous pression réduite en l'absence de toute trace d'air (avec rentrée d'azote).

l'appareil par le robinet *r*. Le tube plongeur du ballon A communique, d'une part, avec un tube B deux fois recourbé et muni d'un étranglement *s*, et, de l'autre, avec un tube porteur d'un robinet *r'*.

On vérifiait d'abord l'étanchéité rigoureuse de l'appareil. A cet effet, on fermait le robinet *r'* et l'on faisait le vide par l'extrémité C, jusqu'à ce que le manomètre M indiquât une pression intérieure ne dépassant pas quelques millimètres. On fermait alors le robinet *r*, et l'on observait pendant 48 heures les mouvements de l'huile de vaseline dans le barbotteur; la moindre fuite eût été révélée, suivant la région de l'appareil où elle se serait produite, soit par une ascension soit par une dépression du liquide.

La distillation devant être conduite avec l'aide d'une rentrée d'azote, il était de première importance d'obtenir ce gaz bien exempt d'oxygène. On le préparait par l'action à chaud d'une longue colonne de cuivre sur l'air atmosphérique; l'absence d'oxygène était constatée par le barbottage du gaz dans une solution

alcaline de pyrogallol (préparée dans des conditions telles qu'elle était à peine teintée).

De l'acroléine, déjà purifiée avec grand soin, était introduite dans le ballon A par l'intermédiaire du tube B, dont on brisait la pointe effilée et que l'on séparait ensuite par un trait de chalumeau. Un peu d'oxygène pénétrait ainsi dans l'appareil, venant s'ajouter à celui qui correspondait à la pression résiduelle d'air (quelques millimètres) indiquée par le manomètre. On en purgeait complètement l'appareil au moyen d'un courant de vapeur d'acroléine. A cet effet, on aspirait par l'extrémité C, en réglant l'arrivée de l'azote par le robinet r' et la vitesse de la distillation par le robinet r, ainsi que par le bain-marie D, que l'on pouvait réchauffer ou refroidir, tandis que le ballon g, situé à l'extrémité, était refroidi par le mélange glace-sel. La quantité d'acroléine condensée en g permettait d'apprécier en gros le volume de vapeur qui avait balayé l'appareil. On admettait que la totalité de l'oxygène avait été expulsée lorsqu'on avait recueilli en g environ 20 cc. d'acroléine. A ce moment, on refroidissait successivement les ballons a, b, c, d, e, en commençant par le ballon e. Chaque ballon, ayant reçu ainsi une certaine quantité d'acroléine, était finalement séparé par des traits de chalumeau aux étranglements α.

Un certain nombre d'échantillons d'acroléine furent ainsi préparés. On vérifia sur quelques-uns que le produit était absolument neutre au tournesol et à la phtaléine (les virages par une trace d'alcali étaient très nets). Examinés au bout d'un mois, d'autres échantillons furent encore trouvés exempts de toute acidité. L'acidité n'était donc pas due à une réaction spontanée de l'acroléine sur elle-même.

b) De l'acroléine pure, distillée dans le vide, fut soumise à l'action de l'oxygène dans un récipient clos muni d'un manomètre, suivant un dispositif analogue à celui qui sera décrit plus loin (fig. 2).

On observa, par l'ascension du mercure, que l'oxygène s'absorbait rapidement, et l'on constata, d'autre part, que l'acroléine prenait une acidité considérablement plus forte que celles qu'on avait trouvées précédemment. L'acidité de l'acroléine en contact avec l'air était donc bien due à l'action de l'oxygène (1).

c) D'un autre côté, tandis que l'acroléine soumise à l'action

(1) Redtenbacher (*Lieb. Ann.*, 1843, t. 47, p. 121) a signalé que l'acroléine était neutre au moment de son obtention et qu'elle s'acidifiait par la suite; Voisenet (*C. R.*, 1910, t. 151, p. 118) a fait la même constatation.

de l'oxygène possédait une forte acidité, on remarquait que les échantillons d'acroléine stabilisés contre la transformation en disacryle par l'hydroquinone, la pyrocatéchine, etc., comme d'ailleurs l'acroléine industrielle stable, présentaient, ainsi que nous

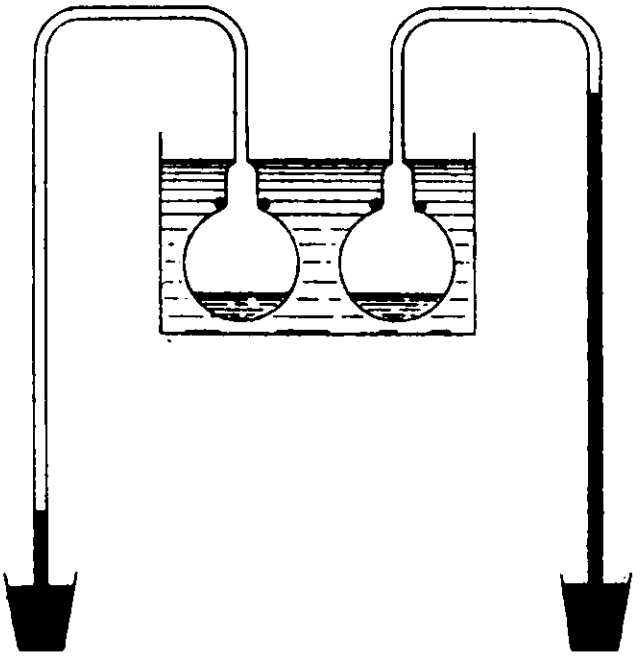


Fig. 2. — Action de l'oxygène sur l'acroléine en présence et en l'absence de pyrocatéchine.

avons eu l'occasion de le mentionner plus haut, des acidités souvent très faibles, quoique ayant subi plus ou moins longtemps le contact de l'air :

TABLEAU V.

	Nombres de cc. de baryte n/10 qui neutralisent 10 gr. d'acroléine. Phtaléine.
Échantillon distillé et conservé dans le vide	2 gouttes
Le même après 24 heures de séjour en flacon bouché.	2cc,1
Même expérience, mais avec addition préalable de 1/250 de pyrocatéchine.....	2 gouttes
Le même après action de l'oxygène pur.....	26cc,0
Échantillon stabilisé par 1/2000 de pyrocatéchine en flacon bouché, après 3 mois.....	1cc,6

Comme on le voit (Tableau V), la même acroléine pure, suivant qu'elle avait été oxygénée ou non, avait une acidité de 26 ou de 2, tandis que les échantillons stabilisés contre la transformation en disacryle, pourtant conservés sans précautions spéciales au contact de l'air, ne voyaient pas s'élever avec le temps le taux de leur acidité.

d) Voici maintenant une observation capitale. Alors que nos expériences antérieures (1) tendaient à établir que la condensation en disacryle était une évolution fatale de l'acroléine pure, nous constations, au contraire, que l'acroléine préparée et conservée à l'abri de l'air (voir plus haut) ne se transformait sensiblement plus en disacryle; c'est à peine si, dans la première journée, on voyait apparaître un léger trouble, qui paraissait ne plus augmenter dans la suite. Cela établissait que quand l'acroléine ne s'oxydait pas, ce qui était bien ici le cas, puisque l'oxygène était absent, elle ne se transformait pas en disacryle (2).

Il y avait donc lieu de se demander, inversement, si la non formation de disacryle, dans les échantillons additionnés de phénols, n'indiquaient pas que ces mêmes échantillons ne s'autoxydaient pas. Cette supposition s'accordait avec le fait, déjà signalé, que l'acidité des échantillons d'acroléine stabilisés n'augmentait pas avec le temps (3). Et comme, d'un autre côté, on avait constaté que l'acidification était causée par l'action de l'air, une conclusion s'imposait : les phénols empêchent la fixation d'oxygène par l'acroléine. L'expérience de vérification fut faite le 21 octobre 1917, sous une forme voisine de celle que nous avons adoptée définitivement par la suite.

Un ballon de 500 cc. (fig. 2), contenant 30 gr. d'acroléine stabilisée par la pyrocatéchine (1/500) et rempli d'oxygène, fut placé dans un bain d'eau à température constante; il communiquait avec un tube

(1) *Loc. cit.*

(2) Ce résultat nous surprit d'autant plus qu'une observation fort ancienne (Redtenbacher, *loc. cit.*) avait paru établir que l'air était sans influence sur la transformation en disacryle. L'auteur, ayant introduit rapidement de l'acroléine dans une ampoule, qui fut aussitôt scellée, constata que le produit s'altérait, par transformation en disacryle, tout autant que l'acroléine en contact avec l'atmosphère. Il semblait donc que l'air fût étranger à l'altération. Mais, à la vérité, l'oxygène du peu d'air enfermé dans l'ampoule était, comme on va le voir, la cause même de la transformation. A. Wöhlk, il est vrai (*J. pr. Ch.*, 1900 (2), t. **61**, p. 202), avait prétendu que l'acroléine se conservait sans altération pourvu qu'on la maintînt à l'abri de l'air et de la lumière, mais il ne s'était pas aperçu que la stabilité de ses échantillons devait être rapportée à la présence de substances stabilisantes. Ces substances se forment au cours même de la préparation de l'acroléine et sont facilement entraînées par la vapeur d'eau (Moureu et Lepape, *Ann. chim.* (9), 1921, t. **15**, p. 172); leur proportion dans le produit final est très variable suivant les conditions mêmes de la préparation, et ainsi s'expliquent les anomalies constatées pour l'altérabilité de l'acroléine (Voir, en particulier, J. W. Brühl, *Ber.*, 1879, t. **12**, p. 317).

L'acroléine pure est beaucoup plus altérable que ne le supposait Wöhlk.

(3) L'examen des échantillons stabilisés à la pyrocatéchine donnait sous ce rapport des résultats particulièrement nets, en raison de la netteté des virages

barométrique plongeant dans du mercure. On constata que le niveau du mercure dans le tube restait stationnaire : l'absorption de l'oxygène était nulle.

Au contraire, la même expérience, répétée avec le même échantillon d'acroléine, mais non additionné d'agent stabilisateur, indiqua une absorption relativement rapide de l'oxygène, qui se manifestait par l'ascension de la colonne mercurielle.

Ajoutons qu'au bout de peu de jours l'échantillon d'acroléine exempt de phénol s'était troublé, tandis que l'autre, additionné de pyrocatéchine, était resté limpide.

Ainsi donc la pyrocatéchine, en même temps qu'elle empêchait la condensation de l'acroléine en disacryle, empêchait aussi son autoxydation.

C'était la pleine confirmation de nos prévisions. Dès lors, toutes les bizarreries ou anomalies que nous avions observées trouvaient leur explication : constance de l'acidité de l'acroléine industrielle (c'était l'acidité limite résultant du traitement final par le bicarbonate de soude solide; une acidification ultérieure ne pouvait plus se produire); non acidification de l'acroléine additionnée de stabilisateurs (comme quand on la conserve à l'abri de l'air); variabilité de l'acidité, suivant les échantillons, d'acroléine rectifiée et additionnée de stabilisateurs après des temps variés (l'acidité observée dépendait de la durée du contact avec l'air avant la stabilisation, et aussi de la séparation plus ou moins complète, lors de la rectification, des agents de stabilisation présents dans l'acroléine industrielle), etc.

Quant à l'acidité bizarre que l'acroléine prend au contact de l'air en l'absence de stabilisateurs, elle est due évidemment à quelque peroxyde prenant naissance dans l'autoxydation (1).

e) Ainsi l'hydroquinone, la pyrocatéchine, le pyrogallol, etc., empêchaient l'acroléine d'absorber l'oxygène libre. Comme il était naturel, nous songeâmes immédiatement à rechercher si les mêmes agents n'empêchaient pas également l'autoxydation d'autres aldéhydes, et nous pûmes constater qu'en leur présence l'oxygène libre ne se fixait plus sur l'aldéhyde benzoïque, l'aldéhyde acétique, l'aldéhyde cinnamique, le furfurol, etc..., et il en fut de même pour différentes autres matières : essence de térébenthine, styrolène, huile de lin, etc. Nous avions entre les mains un phénomène général : des traces de composés phénoliques possédaient

(1) Un autre élément de perturbation des titrages peut résulter de la réaction directe du peroxyde sur les indicateurs colorés.

la propriété, d'une manière générale, de s'opposer à l'autoxydation d'un grand nombre de substances. Ces agents étaient des *antioxygènes*.

Dès ce moment, nous formâmes le projet de passer en revue les principaux corps autoxydables tant minéraux qu'organiques, d'une part, et, d'autre part, de rechercher le caractère antioxygène chez des composés autres que les phénols.

Le programme était très vaste. Les circonstances où nous nous trouvions (en pleine guerre) nous interdisaient absolument de l'aborder. Nous étions maîtres de la stabilisation de l'acroléine, et cela était alors l'essentiel (1); les recherches spéculatives étaient renvoyées à plus tard. A la fin des hostilités, noua pûmes y consacrer quelque temps et mettre en train divers essais qui devaient être de longue durée. Les nécessités de l'après-guerre nous obligèrent bientôt à interrompre ces études. Nous n'avons pu les reprendre méthodiquement qu'au début de cette année.

II. — Nouvelles expériences. L'autoxydation, la transformation en disacryle et l'action de la lumière.

Comme on l'a vu ci-dessus, c'est la corrélation, bien inattendue, entre la transformation de l'acroléine en disacryle et son autoxydation qui nous a conduits à mettre en lumière l'action antioxygène des phénols. Quoique en apparence l'étude de la formation du disacryle nous écartât de notre sujet, nous avons tenu à ne laisser derrière nous aucune obscurité dans les relations entre deux phénomènes si étroitement liés. Et, en fait, nous avons estimé que l'étude des conditions de l'autoxydation de l'acroléine devait être précédée de celle de la formation du disacryle.

Les points suivants nous frappaient particulièrement :

1° L'oxydation préalable de l'acroléine paraissait être, d'après nos observations, la condition nécessaire de la formation du disacryle;

2° Cependant, suivant les moyens par lesquels on empêchait l'oxydation, les effets observés étaient très différents. Si l'on employait un phénol, il ne se produisait réellement pas de disa-

(1) Les transformations en résine soluble que subissait l'acroléine industrielle lorsqu'elle était très acide (agitation avec le bicarbonate de soude se insuffisamment prolongé) ont été, par la suite, rapportées par M. Lepape à la présence de gaz sulfureux et aussi de sels de métaux lourds provenant de l'attaque des appareils par les acides (voir le mémoire complet aux *Ann. Chim.* (9), 1921, t. 15, p. 166.

cryle. Si, au contraire, on soustrayait l'acroléine pure à l'action de l'oxygène, un peu de disacryle se formait toujours; certains échantillons se prenaient même en masse, après des temps variables (plusieurs semaines ou plusieurs mois), dans des conditions assez étranges (presque brusquement);

3° Enfin, chose singulière, si l'on abandonnait l'acroléine en présence d'un excès d'oxygène, la transformation en disacryle ne se faisait plus.

Il y avait donc là des faits contradictoires. Nous nous sommes attachés à les élucider dès que les circonstances nous l'ont permis.

1) *Préparation d'acroléine pure exempte de gaz.*

Nous venons de dire que l'acroléine, soustraite à l'action de l'oxygène, donnait toujours néanmoins un peu de disacryle. Dans nos expériences, nous avions pris de grandes précautions pour éviter tout contact de l'acroléine avec l'air. Y avions-nous pleinement réussi? La légère transformation en disacryle observée ne provenait-elle pas d'une trace d'air que nous n'aurions pas réussi à éliminer? Pour pouvoir contrôler ce point délicat, il fallait être en mesure de vérifier que nos ballons ne retenaient aucun gaz autre que la vapeur d'acroléine, ce dont il était facile de s'assurer par une expérience analogue à celle du marteau d'eau. Nous avons donc supprimé de notre appareil (précédemment employé) la rentrée d'azote; on verra plus loin le dispositif nouveau auquel nous nous sommes arrêtés.

Malgré tous les soins apportés à la construction de l'appareil et aux manipulations, nous constations que l'acroléine n'était pas absolument exempte de gaz. Si l'on retournait brusquement, par exemple, une ampoule d'acroléine ainsi préparée (fig. 3), on observait bien, à la vérité, que l'atmosphère gazeuse emprisonnée par le liquide dans la partie amincie du tube se réduisait très rapidement, mais il restait toujours une fine bulle qui remontait à la surface sans se dissoudre complètement : il y avait donc dans cette bulle autre chose que de la vapeur d'acroléine.

Comme nous opérions dans le vide de la trompe à mercure, il nous paraissait difficile d'admettre qu'il s'agissait d'une bulle d'air. Nous eûmes bientôt l'idée que la bulle était peut-être due à une faible pyrogénation de la vapeur d'acroléine qui se produirait pendant qu'on ferme l'ampoule au chalumeau, et, au lieu de nous contenter, comme nous l'avions fait jusque-là, de refroidir la petite ampoule dans le mélange glace-sel durant le scellement, nous

fîmes cette opération l'ampoule étant plongée dans l'air liquide (— 190°). Dès lors, dans l'expérience ci-dessus, la bulle gazeuse se dissolvait instantanément par retournement de l'ampoule : nous avions réussi à obtenir une acroléine rigoureusement exempte de gaz, donc absolument privée d'air et, par suite, d'oxygène.

Une autre critique pouvait encore être faite à notre mode opératoire. L'acroléine que nous soumettions à la distillation avait été en contact avec l'air; elle avait donc pu, à quelque moment des manipulations, fixer de l'oxygène, et la combinaison formée, peu

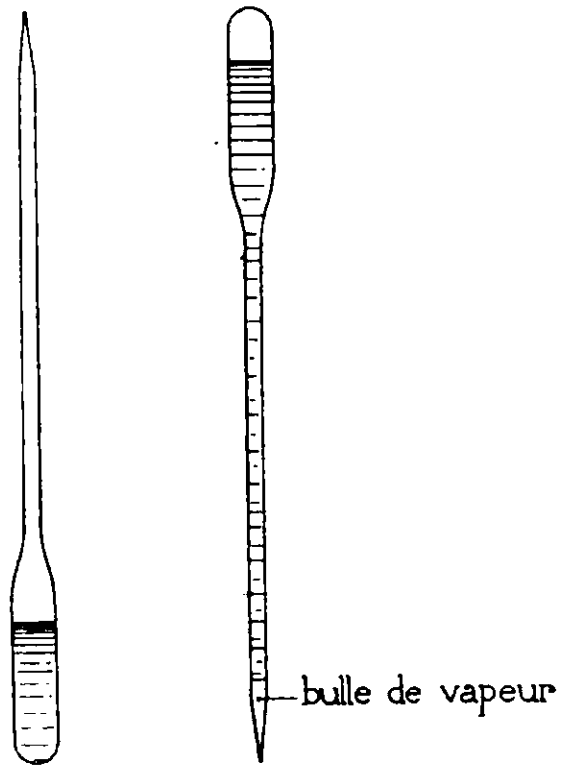


Fig. 3. — Recherche des gaz dans la vapeur d'acroléine.

volatile, comme on l'a vu précédemment, pouvait être entraînée par une ébullition tumultueuse sous forme de fines vésicules liquides. Nous avons encore supprimé cette cause d'erreur possible en supprimant l'ébullition; nous pratiquions la distillation par évaporation, sans qu'il apparût la moindre bulle dans la masse liquide.

Voici les détails de notre technique.

L'appareil (fig. 4), construit tout entier en verre soudé, se compose de trois parties principales, reliées entre elles par une canalisation commune : 1° un ballon B, muni d'un robinet *r*, où sera préalablement introduite l'acroléine ; 2° des ampoules *a*, *a*, *a*, groupées par quatre (de telle manière que les quatre puissent contenir dans un récipient d'Arsonval-Dewar D) ; 3° un dispositif d'aspiration com-

prenant, d'une part, une pompe à grand débit, et, de l'autre, une trompe à mercure T. Des étranglements *e*, *e*, *e*, *e* sont ménagés sur la canalisation, en vue de pouvoir isoler à volonté, par scellement, les différentes parties de l'appareil.

Avant de fixer en place le ballon B, il fallait tout d'abord y introduire l'acroléine et en chasser toute trace d'air. L'acroléine mise en œuvre était un échantillon très soigneusement purifié et

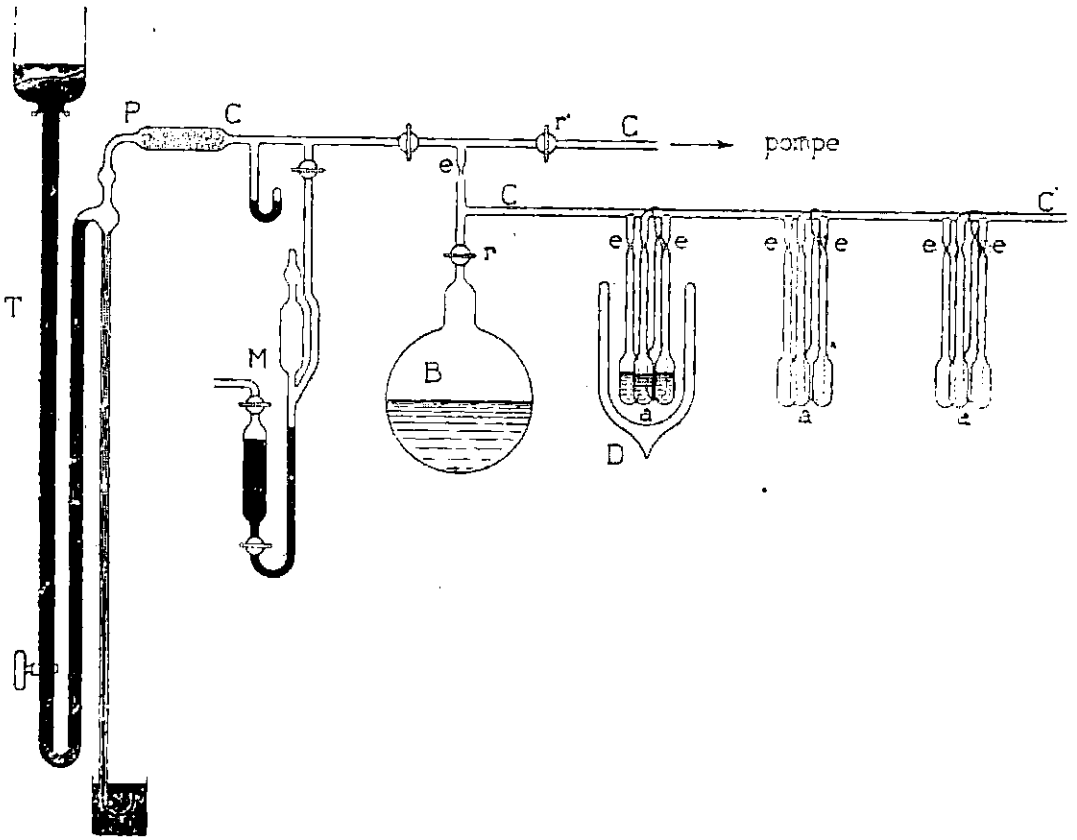


Fig. 4. — Appareil pour l'obtention d'acroléine très pure rigoureusement exempte de tout gaz.

stabilisé par 1/250 de son poids d'acide gallique (nous avons choisi ce stabilisateur en raison de sa faible volatilité, qui peut être considérée comme nulle à la température à laquelle nous opérions). Pour chasser l'air, on portait d'abord l'acroléine à l'ébullition pendant 2 à 3 minutes, on mettait aussitôt après le ballon en communication avec une trompe à eau, et, ayant aspiré pendant quelques instants, on fermait le robinet *r* et on agitait violemment; on recommençait de même, un grand nombre de fois (jusqu'à 50 fois), à aspirer puis à agiter. Finalement, le liquide étant refroidi et le robinet *r* fermé, on s'assurait de l'absence de tout gaz résiduel par retournement brusque du ballon; les bulles emprisonnées dans le col du ballon devaient ainsi se dissoudre

presque instantanément, en tout cas avant qu'elles ne fussent remontées à la surface du liquide. La même épreuve était d'ailleurs effectuée à la fin des opérations que nous allons décrire : on vérifiait ainsi qu'aucune rentrée d'air accidentelle ne s'était produite pendant les manipulations.

Le ballon B étant soudé à la canalisation et le robinet r étant maintenu fermé, on faisait le vide dans le reste de l'appareil, en utilisant d'abord la pompe, puis, après fermeture du robinet *r'*, la trompe T. On évaluait de temps en temps la pression résiduelle au moyen d'une jauge de Mac-Leod M, portant des graduations au centième, au millième et même au dix millième. On vérifiait l'étanchéité de l'appareil en le mettant en observation sous une pression initiale très faible, pendant 24 heures, et mesurant plusieurs fois la pression résiduelle. Malgré toutes les précautions apportées à la construction de l'appareil, on constatait toujours, en fait, que la pression s'élevait très légèrement (2 à 3 centièmes de millimètre en 24 heures) ; elle restait ensuite sensiblement constante. Nous avons cru pouvoir attribuer cette très faible augmentation de la pression non à une fuite, mais aux impuretés de l'anhydride phosphorique contenu dans le tube P (1). Comme la partie de l'appareil où est placé ce dernier doit se trouver isolée, par scellement, lors de la distillation (comme on le verra plus loin), nous n'avions à redouter de ce fait aucun inconvénient, et nous n'en avons pas tenu compte.

La distillation était conduite de la manière suivante. On aspirait à la pompe, puis à la trompe (comme il a été indiqué ci-dessus), et, à partir du moment où la jauge n'accusait plus que 1 millième de millimètre de mercure, on faisait fonctionner la trompe pendant au moins 4 heures. On constatait du reste à la jauge que la pression résiduelle allait en diminuant constamment et prenait, par conséquent, des valeurs très faibles, s'abaissant certainement bien au-dessous du millième de millimètre de mercure. Au bout de ce temps, on séparait, par scellement en *e*, l'ensemble du dispositif d'aspiration. On avait donc maintenant à part un dispositif de distillation pratiquement vide d'air (moins de 1 millième de millimètre de pression). Il suffisait d'ouvrir le robinet *r* et de refroidir très légèrement (eau glacée) les ampoules *a* pour y voir se rassembler rapidement de l'acroléine très pure et exempte d'oxygène.

Le remplissage et le scellement des ampoules s'effectuaient

(1) Voir à ce sujet, en particulier, les observations de J. J. MANLEY, *Chem. Soc.*, 1922, t. 121, p. 331.

successivement sur les divers groupes de quatre. Quand, dans un premier groupe, la quantité voulue d'acroléine avait distillé, on fermait le robinet *r* et on refroidissait le groupe d'ampoules au moyen d'air liquide contenu dans le vase D; la vapeur répandue dans la canalisation à partir du robinet *r* ou dans les autres ampoules venait ainsi se condenser dans les ampoules refroidies, où sa tension s'abaissait à une valeur tout à fait négligeable, et l'on pouvait alors sceller en *e'* sans craindre la pyrogénation.

Les ampoules ainsi préparées étaient utilisées pour différents essais, dont nous allons maintenant parler.

2) *Action de la lumière.*

Nous avons été amenés à reconnaître que, dans les essais antérieurs, nous n'avions pas attaché assez d'importance à l'éclairement, nous étant gardés toutefois de la lumière solaire directe, dont nous avions observé l'action nocive sur l'acroléine même stabilisée (1), mais non de la lumière diffuse. Il résulte de nos récentes expériences que l'acroléine pure est beaucoup plus sensible à l'action de la lumière que nous ne pouvions le supposer.

a) De l'acroléine pure, enfermée dans une ampoule en l'absence rigoureuse de toute trace d'air (au moyen de l'appareil ci-dessus décrit), ayant été exposée à la lumière solaire directe (avril), un louche (disacryle) est apparu eu 3 minutes. Le même essai, répété avec la lumière d'une lampe à incandescence (1/2 watt, 2000 bougies) placée à 15 centimètres du tube, a donné le trouble après 2 minutes et demie. Si l'on opère avec des éclairements de moins en moins intenses, le trouble apparaît après des temps de plus en plus longs. Bien entendu, quand on prolonge l'action de la lumière, la condensation progresse, et il arrive un moment où tout le liquide est pris en masse.

Que se passerait-il avec des tubes d'acroléine également pure et bien exempte d'air, mais préparés, scellés et conservés à l'abri de la lumière? Ces conditions ont été réalisées, sauf que nous utilisions un éclairement rouge très faible (minimum indispensable) pendant certaines manipulations, que l'on effectuait d'ailleurs aussi rapidement que possible. Nous avons constaté que, dans ces conditions, l'acroléine restait avec le temps aussi limpide qu'elle l'était au début; on pratiquait les examens également à

(1) Voir le mémoire complet aux *Annales de Chimie* (9), 1921, t. **15**, p. 164 et 193.

une lumière rouge très faible; les observations out aujourd'hui une durée d'environ six mois (1).

Ces essais établissent, avec certitude, les deux points suivants :

1° *La lumière seule, sans l'intervention de l'oxygène, condense l'acroléine en disacryle*; 2° *réciproquement, l'acroléine, préparée et conservée à l'obscurité et en l'absence d'oxygène, ne subit pas cette condensation.*

b) Il restait à déterminer quel était le rôle de l'oxygène.

1° *L'oxygène seul, sans l'intervention de la lumière, condense l'acroléine en disacryle.* — Pour le démontrer, on a pris quelques-uns des tubes où l'acroléine se conservait bien à l'obscurité, on les a ouverts pour qu'il y rentrât de l'air (2), on les a refermés aussitôt et replacés dans l'obscurité, toutes ces manipulations étant faites avec un très faible éclairement de lumière rouge. Dans tous ces tubes un trouble est apparu en moins de 48 heures, alors que des tubes témoins provenant de la même préparation, mais sans air, restaient limpides. Donc, l'oxygène seul, sans l'intervention de la lumière (3), condense l'acroléine en disacryle (4). Comme oette action est produite par des quantités extrêmement petites d'oxygène, le phénomène est d'ordre catalytique, et il est probable que l'agent catalyseur est un peroxyde d'acroléine.

(1) A la vérité, l'acroléine ne reste pas inaltérée, et cela tient à ce qu'elle est enfermée dans du verre : or le verre, ainsi que nous l'avons établi antérieurement (*loc. cit.*), lui fait subir peu à peu la condensation en résine soluble; de sorte qu'au bout d'un temps plus ou moins long toute la masse se trouve prise en une gelée parfaitement limpide. Nous nous proposons, du reste, de répéter les expériences dans des conditions où cette altération n'aura pas lieu. Quoi qu'il en soit, les essais positifs ont duré assez longtemps pour nous permettre d'affirmer que l'acroléine pure ne se transforme pas en disacryle à l'obscurité.

(2) Le calcul montre que, dans les conditions où nous étions placés, l'acroléine se trouvait en présence de la dix-millième partie environ de son poids d'oxygène, soit, en gros, une molécule d'oxygène pour 5.000 molécules d'acroléine.

(3) Il n'est question ici, bien entendu, que de la lumière visible. On sait que des études récentes (Lewis, Perrin, etc.,) tendent à attribuer un rôle important aux radiations lumineuses en général (ultra-violettes, visibles ou infra-rouges).

(4) On voit donc que nous avons condensé l'acroléine en résine insoluble par deux procédés très distincts : l'action de l'oxygène et l'action de la lumière. Les deux résines, d'origines différentes, sont-elles identiques? Et, même, chacune d'elles est-elle un corps défini ou un mélange? Nous ne sommes pas, pour l'instant, en mesure de répondre à ces questions ; et d'ailleurs, l'insolubilité de ces résines et leur résistance aux agents chimiques rendront leur étude très difficile. Sous ces réserves, nous continuerons à employer le terme générique de *disacryle* pour désigner les résines blanches insolubles résultant de la condensation de l'acroléine sur elle-même.

2° *L'oxygène en excès arrête la transformation en disacryle.*— Si, en effet, l'on met une petite quantité d'acroléine en présence d'oxygène pur en excès, on constate bien qu'il y a absorption du gaz, mais on constate en outre que le liquide reste limpide, alors qu'un échantillon témoin (présence d'un peu d'oxygène) se trouble rapidement.

Quand on cherche à pousser loin l'oxydation, en essayant de saturer l'acroléine d'oxygène, des phénomènes de condensation se produisent où le peroxyde parait jouer le rôle principal, mais il ne se forme pas de disacryle. Nous sommes arrivés à fixer sur l'acroléine des quantités relativement importantes d'oxygène. Ainsi, dans une expérience effectuée au voisinage de la pression normale et avec agitation, nous avons fixé de l'oxygène dans la proportion de 1 atome environ pour 2 mol. d'acroléine; à ce moment, le liquide s'est pris tout entier en une masse transparente, sans qu'il y ait eu apparition de flocons de disacryle.

Dans d'autres essais, nous avons opéré sous pression (25 à 35 atmosphères) en l'absence ou en présence de catalyseur (en particulier de chlorure de nickel). Ici la fixation d'oxygène est beaucoup plus rapide, mais la formation d'un peroxyde éminemment explosif rend ces expériences fort dangereuses (1). En aucun cas nous n'avons observé de trouble dû à la formation de disacryle; par contre, nous avons pu constater la grande tendance du peroxyde à se condenser en masses résineuses transparentes.

3° *Interprétation des phénomènes.* — Nous nous trouvons en présence de faits qui paraissent se contredire : d'une part, en effet, la présence de l'oxygène est nécessaire pour qu'en l'absence de lumière l'acroléine se transforme en disacryle, et, d'autre part, s'il y en a un excès, cette transformation n'a plus lieu; bref, il faut de l'oxygène, mais il n'en faut pas trop.

Voici l'explication que nous proposons. L'acroléine est formée, pour la plus grande partie de sa masse, par des molécules relativement peu actives, répondant, si l'on veut et pour fixer les idées, à la formule usuelle $CH^2=CH-C\leqslant^{H}_{O}$; ce sont ces molécules qui donnent, avec les réactifs énergiques comme le chlore et le brome, les réactions ordinaires de l'acroléine; nous les désignerons par A. Le reste de la masse, vraisemblablement très faible, est constitué par des molécules très actives, tautomériques des précédentes (une ou plusieurs formes); nous les désignerons par A'. Ce sont

(1) Nous avons même dû les interrompre à la suite d'une violente explosion qui détruisit notre appareil et dont nous faillîmes être victimes.

seulement les molécules actives A' (1) qui subissent et la transformation en disacryle et l'autoxydation; ces mêmes molécules, en outre, ont plus d'affinité pour l'oxygène (autoxydation) que pour elles-mêmes (condensation en disacryle). On conçoit ainsi que les molécules actives A', lorsque l'oxygène est en faible quantité, se condensent peu à peu sur elles-mêmes sous l'action catalytique du peroxyde qui a dû se former, et qu'au contraire, lorsque le gaz est en grande quantité et à une forte concentration, les mêmes molécules actives A' s'y combinent au fur et à mesure de leur formation (entretenue par la transformation continue A $\rightarrow$ A' et ne se trouvent pas en concentration suffisante pour que la condensation en disacryle puisse s'effectuer.

En fait, dans les multiples expériences où nous avons, pour les besoins de nos recherches sur les antioxygènes, observé l'action de l'oxygène sur l'acroléine, on a toujours contaté les faits suivants, qui peuvent être posés en règle : *tant que l'acroléine s'autoxyde, elle ne forme pas de disacryle*; *l'acroléine partiellement oxydée commence à se condenser dès qu'elle n'absorbe plus d'oxygène*; en un mot, l'autoxydation et la condensation en disacryle n'ont jamais lieu simultanément. Nos nombreuses observations en tubes barométriques ont mis en évidence, de la manière la plus frappante, cette propriété de l'acroléine; tant que dure l'ascension du mercure, c'est-à-dire tant que l'oxygène s'absorbe, l'acroléine reste limpide; au contraire, dès que la colonne mercurielle cesse de monter, c'est-à-dire dès qu'il y a arrêt de l'oxydation, le disacryle apparaît, et la transformation progresse désormais sans discontinuer. Le phénomène est tellement net que nous avons pu prévoir souvent, parfois même avec une étonnante précision (quelques minutes), le moment de l'apparition du disacryle, et cela simplement en extrapolant la courbe d'ascension du mercure pour une expérience en cours.

Conclusions.

Comme on le voit, la longue étude qui précède, suite naturelle de nos recherches antérieures (2), outre la mise en lumière de la

(1) On lira avec un vif intérêt et un grand profit, à propos de cette notion de molécules actives, quelques publications de M. André Job, et spécialement le remarquable rapport qu'il a présenté en avril 1922 au Conseil de Chimie Solvay (Bruxelles).

(2) *Les modes d'altération spontanée de l'acroléine*, *Ann. Chim.* [9], 1921, t. 15, p. 160-164.

propriété antioxygène des phénols, nous a apporté les plus utiles renseignements sur le mécanisme de la condensation de l'acroléine en disacryle et aussi sur celui de sa stabilisation par les phénols. Elle a également mis en évidence l'extraordinaire sensibilité de l'acroléine vis-à-vis des agents de réaction tant physiques que chimiques.

Ce corps est dans un état d'équilibre éminemment instable, comparable, jusqu'à un certain point, à celui d'un cône dressé sur son sommet. Et il suffit de variations extrêmement faibles dans les influences extérieures pour que la transformation soit précipitée dans un sens plutôt que dans un autre. Ce sont les manifestations de cette grande altérabilité qui, après bien des observations, en apparence contradictoires, et de très nombreuses et délicates expériences, nous ont mis sur la voie des antioxygènes. Aussi, en vue d'élucider le mécanisme de leur action, objet constant de nos préoccupations, sommes-nous incités à approfondir surtout le cas de l'acroléine. On a vu que nos expériences portent à admettre l'existence d'une forme tautomérique très active, douée à la fois d'aptitudes à l'autoxydation et à la condensation en disacryle. Ce point retiendra spécialement notre attention.

Il va de soi, d'ailleurs, que l'étude de la fonction antioxygène est étroitement liée à celle du phénomène inverse, l'autoxydation, et nos recherches actuelles nous obligent à de fréquentes incursions dans ce domaine.

Note sur l'expression ANTIOXYGÈNE.

Dans un mémoire récent (1), MM. A. Seyewetz et P. Sisley ont critiqué l'expression *antioxygène*, qu'ils trouvent moins rationnelle que l'expression *antioxydant*, proposée antérieurement par A. Lumière et A. Seyewetz (2).

Nous répondrons que le terme *antioxydant*, qui est d'ailleurs l'un de ceux que nous avions nous-mêmes envisagés, ne saurait convenir. Il est trop général : il vise tous les agents d'oxydation. Un antioxydant serait un corps qui entraverait l'action des oxydants (acide nitrique, permanganates, acide chromique, etc...). Le terme *antioxygène*, au contraire, a l'avantage de ne désigner que les

(1) *Antioxydants et antioxygènes*, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1922, t. **23-24**, p. 672-676.

(2) *Sur l'antioxydation des solutions de sulfite de soude et sur les antioxydants*, *Bull. Soc. Chim.*, (3), 1905, t. **33**, p. 444-445.

corps qui s'opposent à la fixation de l'oxygène libre, c'est-à-dire qui entravent le phénomène de l'autoxydation.

Nous continuerons donc à employer le mot *antioxygène* (1).

N° 89. — Sur des réactions très sensibles du cuivre et de certains phénols (hydroquinone et naphtol-α); par MM. J. ALOY et A. VALDIGUIÉ.

(30.9.1922).

Dans des communications antérieures (2) l'un de nous a montré que les sels d'urane prennent au contact des phénols une coloration rouge qui caractérise la fonction phénolique.

L'étude systématique de l'action des diverses solutions métalliques sur les phénols nous a permis de mettre en évidence des réactions très sensibles et caractéristiques du cuivre, de l'hydroquinone et du naphtol-α.

I. *L'hydroquinone réactif du cuivre.* — Nous avions remarqué que les solutions diluées d'hydroquinone dans l'eau distillée du laboratoire, se coloraient en bleu au contact de l'air lentement à froid, rapidement à chaud. Cette coloration était due aux traces de sels de cuivre que renfermait cette eau distillée. Nous nous assurâmes que l'hydroquinone constitue un réactif très sensible des sels de cuivre.

Technique de la réaction. — Pour les recherches de chimie analytique, on prépare une solution d'hydroquinone à $0^{gr},20$ 0/0 cc. d'eau distillée pure, additionnée de 20 gouttes d'HCl N/100. On place 10 cc. environ de cette solution dans un tube à essai que l'on porte au bain-marie bouillant pendant 20 à 30 secondes ou que l'on chauffe avec précaution avec un bunsen; l'addition d'une ou deux gouttes d'une solution diluée d'un sel de cuivre fait apparaître une coloration bleue qui augmente rapidement d'intensité.

La concentration de la solution d'hydroquinone peut varier dans des limites assez étendues; cependant l'emploi d'une solution trop concentrée ($0^{gr},50$ à 1 gr. 0/0) fait perdre à la

(1) Pour ce qui concerne le reste de leur mémoire, nous ne pouvons mieux faire que de prier MM. A. Seyewetz et P. Sisley de se reporter à notre récente communication à l'Académie des Sciences : *Sur l'autoxydation : le pouvoir antioxygène, phénomènes divers se rapportant à l'action antioxygène*, *C. R.*, 1922, t. **175**, p. 127.

(2) J. Aloy, *Bull. Soc. chim.*, 1903, Paris (3), t. **29**, p. 610; J. Aloy et Laprade, *Bull. Soc. chim.*, 1905, Paris (3), t. **33**, p. 860.

réaction sa netteté; la coloration devient violacée. Une trop faible concentration 0,05 0/0 lui enlève de sa sensibilité.

Par contre les conditions d'acidité doivent être rigoureusement observées. La solution neutre ou alcaline d'hydroquinone se colore en rouge lorsqu'on la chauffe, et cette coloration masque la coloration bleue due au cuivre. En présence d'un excès d'acide la réaction ne se produit pas.

L'intensité de la réaction ne dépend pas de la quantité d'hydroquinone mise en œuvre pour une même quantité de cuivre, mais au contraire parait proportionnelle à celle-ci. Toutefois il est nécessaire d'opérer sur des liqueurs étendues, et il est bon de ne pas dépasser le titre de 1 0/00 pour les solutions de sels de cuivre.

Dans ces conditions les divers sels de cuivre (chlorure, sulfate, azotate, acétate) donnent la réaction.

Caractérisation de traces de sels de cuivre en solution. — Lorsqu'il s'agit de déceler des traces de cuivre dans une solution, par exemple dans l'eau distillée avec un appareil en cuivre, on ajoute quelques cristaux d'hydroquinone (environ $0^{gr},02$) on porte au bain-marie bouillant, il doit se produire après une minute d'immersion une coloration bleue.

Si l'eau distillée présente une réaction alcaline due à sa conservation dans des récipients en verre ordinaire, on ajoutera une goutte d'HCl N/100.

Caractérisation du cuivre métallique ou des composés de cuivre insolubles. — Le cuivre métallique ou les composés insolubles seront solubilisés par l'action des acides, et la solution neutralisée sera étendue convenablement et traitée comme plus haut.

Spécificité de la réaction. — Cette réaction est spécifique du cuivre. — Nous avons fait agir sur le réactif hydroquinone, dans les conditions indiquées, des solutions au 1/000e des divers métaux alcalins, alcalino-terreux ou lourds (K. Li. Na, NH^4, Ca. Ba. Sr. Mg. Zn. CO. Ni. Mn. Fe. Cr. Al. Pb. Hg. Ag. Bi. Sn.). Dans aucun cas la coloration indiquée pour les sels de cuivre ne s'est produite. Le chlorure d'or colore en bleu l'hydroquinone, mais cette coloration se produit à froid et ne disparait pas par les acides. Elle ne peut être confondue avec celle produite par les sels de cuivre.

Sensibilité de la réaction. — Cette réaction est beaucoup plus sensible que celles du ferrocyanure de potassium ou de l'ammoniaque. 2 gouttes d'une solution de chlorure ou de sulfate renfer-

mant 1 partie de cuivre pour 10.000 p. d'eau et qui contiennent un centième de milligramme de cuivre, donnent, avec le réactif hydroquinone, une coloration bleue intense. La coloration est encore très nette avec deux gouttes de la solution au cent millième, renfermant un millième de milligramme de cuivre.

Seuls les réactifs de Kastle-Meyer et de Cazeneuve agissent sur de telles solutions, mais il sont moins spécifiques que le réactif hydroquinone.

Causes empêchantes. — En dehors des acides et des bases : les sels neutres empêchent la réaction quand leur concentration dans le mélange est supérieure à 1 0/00. Il est donc indispensable quand on veut déceler le cuivre en présence d'autres métaux, d'opérer sur des solutions diluées.

Dosage. — Cette réaction permet un dosage colorimétrique de très petites quantités de cuivre en opérant dans des conditions identiques pour le témoin et pour l'essai.

II. *Caractérisation de l'hydroquinone.* — Réciproquement les solutions diluées des sels de cuivre peuvent servir à déceler et à caractériser l'hydroquinone.

Il suffit, soit d'ajouter une très petite parcelle de la substance à une solution de chlorure ou de sulfate de cuivre au 1/10.000 et de chauffer au bain-marie bouillant. En moins d'une minute il se développe une belle coloration bleue si la substance renferme de l'hydroquinone.

On peut également amener la substance à l'état de solution que l'on acidifie par 1 goutte de HCl N/100 pour 10 cc. et à laquelle on ajoute 5 à 10 gouttes de solution de cuivre au 1/10.000 et que l'on maintient au bain-marie bouillant une minute.

Spécificité de la réaction. — La réaction est également spécifique de l'hydroquinone. Nous avons vérifié que les divers phénols énoncés ci-après : monophénols (phénol et crésols, xylénols, thymol, carvacrol), diphénols (pyrocatéchine, résorcine, orcine), triphénols (pyrogallol, phloroglucine, oxyhydroquinone) ne donnent pas la réaction. Il en est de même des quinones essayées (benzo-naphto-thymoquinone).

Sensibilité de la réaction. — Cette réaction de l'hydroquinone est aussi très sensible, elle permet de déceler un dixième de milligramme d'hydroquinone.

Causes empêchantes. — La présence de notables proportions des autres phénols et aussi de diverses matières orgauiques, en particulier d'alcool, gêne ou empêche la réaction. Il est donc

nécessaire d'opérer sur de très petites quantités de substances et d'éliminer les composés volatils.

III. *Caractérisation du cuivre par le naphtol-α.* — Le naphtol-α constitue également un réactif très sensible des sels de cuivre dans les mêmes conditions que l'hydroquinone. Il donne à chaud, avec les solutions de sels de cuivre très diluées, une coloration bleue violette, nettement différente de celle obtenue par l'hydroquinone.

Le naphtol-β est sans action sur les sels de cuivre; cette réaction qui permet donc de différencier les deux naphtols est toutefois moins spécifique que la précédente. On sait qu'elle se produit en présence d'iode, elle prend encore naissance avec les sels de cobalt et de manganèse.

Au sujet de la nature de la substance qui prend naissance dans l'action des sels de cuivre sur l'hydroquinone, on peut faire diverses hypothèses. On pourrait penser qu'il s'agit simplement d'un produit d'oxydation de l'hydroquinone, car la présence de l'oxygène est nécessaire à la réaction; mais on n'a pas décrit de produits d'oxydation de l'hydroquinone présentant une coloration bleue. En outre la matière colorante produite ne passe pas en solution dans les solvants organiques éther ou chloroforme.

Nous pensons qu'il s'agit d'une combinaison de l'hydroquinone ou de ses produits de transformation avec les sels de cuivre.

N° 90. — Études sur la formation des sulfocyanures aromatiques par la réaction diazoïque; par M. A. KORCZYNSKI (Collaborateurs J. KNIATOWNA et F. KAMINSKI).

(12.9.1922.)

Dans mes précédentes notes (1), j'ai montré que l'introduction du groupe sulfocyanique -SCN dans le noyau aromatique s'effectue, non seulement sous l'action des sels de cuivre comme catalyseurs de la décomposition du sulfocyanure du corps diazoté, mais que les sels des autres métaux sont également aptes à donner cette réaction.

Le but de ce travail était la détermination quantitative, aussi exacte que possible, du produit de cette réaction de Sandmeyer, ainsi modifiée, pour obtenir une mesure de l'énergie catalytique des différents cations. Dans une précédente note (2), le rendement

(1) *C. R.*, t. **171**, p. 132; *Bull. Soc. chim.* (4), 1921, t. **29**, p. 283.
(2) *Bull. Soc. chim.* (4), 1921, t. **29**, p. 283.

de la réaction a été déterminé, mais on ne s'est occupé que de la susdite décomposition à la température ordinaire; le corps qu'on a pris pour ces études était le sulfocyanure de *p*-nitrodiazobenzène. Plus tard, on a constaté que le sulfocyanure d'*o*-nitrodiazobenzène se prête mieux à ces expériences parce que sa décomposition s'effectue plus facilement; le changement en sulfocyanure d'*o*-nitrophényle se produit dans une certaine mesure aussi en l'absence d'un catalyseur et la quantité de produits résineux est plus petite. On a effectué la même réaction à la température ordinaire (15°-20°) et à la température de 60°-70°.

Nous avons obtenu des nombres qui diffèrent de ceux obtenus pour la réaction du sulfocyanure isomère, et c'est pourquoi il est nécessaire de compléter la caractéristique plus générale de l'action des catalyseurs qu'on a donné dans la note mentionnée plus haut. Après avoir constaté l'action catalytique des cations des différents sulfocyanures, il s'agissait encore de séparer les combinaisons moléculaires du composé diazoté avec le catalyseur, ce qu'on a déjà fait dans la réaction du sulfocyanure cobalteux avec le sulfocyanure du diazobenzène. On a démontré déjà que le groupe -CN s'unit avec le noyau benzénique dans la réaction diazoïque sous l'influence du cyanure cuivreux ainsi que du cyanure nickeleux-potassique et que le groupe -SCN effectue cette réaction sous l'action de différents sulfocyanures. La question se posait de savoir si l'on pourrait faire introduire de la même manière les autres groupes, mais en se servant d'autres catalyseurs à la place des sels cuivreux.

Nous avons effectué l'introduction du groupe -SCN de la manière déjà décrite, non seulement à la température ordinaire, mais aussi à 60°-70°, c.-à-d. à la température utilisée ordinairement pour la décomposition avec le sulfocyanure cuivreux. Le produit de la réaction à la température ordinaire a été recueilli après 24 heures; on a filtré ce qui s'était formé à température élevée après la décomposition complète et le refroidissement du mélange. Dans les deux cas, on a dissout le produit dans l'alcool (100 cc. pour un produit dérivant de 3 gr. d'*o*-nitroaniline) et pour séparer du nitrophénol on l'a précipité avec un excès (600 cc. d'une solution de soude caustique à 0,05 0/0 et on l'a filtré de suite à la trompe. Le produit a été lavé avec de l'acide acétique très étendu, puis avec de l'eau, et cristallisé dans l'alcool dilué. On a effectué la réaction entre le composé diazoté et le catalyseur de la manière déjà décrite en versant la solution de l'*o*-nitraniline diazotée dans la solution de sulfocyanure de potassium et du sel

du métal que l'on prenait comme catalyseur. La quantité de sulfocyanure a été calculée pour la quantité de l'acide libre et la valence du cation du catalyseur. On s'est servi comme catalyseurs des sulfocyanures renfermant les cations suivants : Mn, Cr, Fe, Ni, Co, Zn, Cd, Sn, UO^2, W. Les résultats obtenus sont décrits ci-dessous. La séparation des combinaisons moléculaires du composé diazoté avec le catalyseur a réussi dans quelques cas. On a obtenu à l'état pur les combinaisons moléculaires suivantes : combinaisons du sulfocyanure de *m*-nitrodiazobenzène avec le sulfocyanure cobalteux et le sulfocyanure d'uranyle; combinaison du sulfocyanure de β-diazonaphtalène avec le sulfocyanure ferrique et le sulfocyanure du zinc. Les autres combinaisons qu'on a étudiées se décomposent trop vite pour donner des résultats exacts. Elles possèdent une couleur anormale, résultat de leur structure des sels complexes.

On a essayé de produire des iso-sulfocyanures pour comparer leurs propriétés avec celles des sulfocyanures, en faisant agir du thiophosgène sur les amines. Quelques auteurs (1) ont obtenu de cette manière les iso-sulfocyanures et les thiourées substituées dans des proportions variables, en effectuant la réaction dans un dissolvant neutre ou en laissant agir le thiophosgène sur un excès d'amine. Dans nos expériences, l'amine a été dissoute dans la pyridine et on faisait agir sur cette solution le thiophosgène sans refroidir le mélange. Nous avons obtenu de cette manière seulement des thiourées substituées en employant les amines suivants : l'aniline, la *m*-nitraniline, et les naphtylamines. Nous n'avons pas étudié si ce résultat différent était dû à la constitution de ces amines ou aux conditions de la réaction.

Les efforts pour faire introduire dans le noyau aromatique d'autres groupes, ce qu'on effectue ordinairement avec les sels de cuivre, ont démontré qu'avec les sels ferriques, cobalteux et nickeleux comme catalyseurs, la réaction entre le diazobenzène et l'hyposulfite de soude donne le disulfite aromatique. Le sel ferrique se manifeste ici comme étant le meilleur catalyseur, de même que dans la réaction qui sert pour l'introduction du groupe -SCN.

Influence des sulfocyanures des différents métaux sur la décomposition du sulfocyanure d'o-nitrodiazobenzène.

On a expérimenté l'action des sulfocyanure des métaux sui-

(1) *D. ch. G.*, t. **3**, p. 861; t. **20**, p. 228; t. **32**, p. 1089; *Journ. pr. Chem.*, t. **59**, p. 589.

vants : Mn, Cr, Fe, Ni, Co, Zn, Cd, Sn, UO^2, W, tous en solution, et du sulfocyanure du cuivre en pâte. Les rendements en sulfocyanure d'*o*-nitrophényle étaient les suivants :

	T = 15-20°.	Δ.	T = 60-70°.	Δ.
Mn	56 %	5 %	64 %	31 %
Cr	(55)	—	59	26
Fe	76	25	51	18
Ni	53	2	51	18
Co	58	7	56	23
Cu	51	0	40	7
Zn	2	—44	48	15
Cd	56	5	51	18
Sn	(56)	—	55	22
UO^2	51	0	56	23
W	66	15	69	36
Sans catalyseur	51		33	

Δ signifie la différence en 0/0 du rendement, en comparaison avec le cas où l'on ne s'est pas servi d'un catalyseur. Les sels qui ont servi à donner les sulfocyanures avec KSCN étaient : $MnSO^4$, $Cr^2(SO^4)^3$, $FeCl^3$, $NiSO^4$, $CoCl^2$, $ZnSO^4$, $CdSO^4$, $SnCl^4$, $UO^2(NO^3)^2$, WCl^6. Leur quantité a été calculée pour 3 gr. de l'*o*-nitraniline, qui a été diazotée dans 7 cc. d'acide chlorhydrique à 33.6 0/0. Les sulfocyanures ont été dissous en 200 cc. d'eau, seulement, dans le cas où on a pris le sulfocyanure de tungstène, le volume a été de 30 cc. par suite de l'hydrolyse du sel. Les chiffres entre parenthèse annoncent le cas où le produit ne se laisse pas séparer des traces du Cr ou Sn.

On peut exprimer les résultats ci-dessus de la manière suivante :

1° La réaction montre, en comparaison avec celle de la *p*-nitraniline, que la constitution est un facteur décisif pour la stabilité des combinaisons moléculaires du corps diazoté avec un catalyseur et par conséquence pour le rendement en produit ultime ;

2° La décomposition de l'*o*-nitrodiazobenzène donne un meilleur rendement en sulfocyanure d'*o*-nitrophényle quand la réaction s'effectue à la température ordinaire, que lorsqu'elle a lieu à température élevée et cela non seulement en opérant sans catalyseur mais en employant la plupart des sulfocyanures métalliques ;

3° Le sulfocyanure ferrique se manifeste de nouveau comme le meilleur catalyseur pour la transformation du sulfocyanure du corps diazoté en sulfocyanure d'hydrocarbure. Dans le cas étudié, il rend les meilleurs services à la température ordinaire. Le

tungstène qui occupe la seconde place donne un rendement un peu meilleur à température élevée qu'à température ordinaire;

4° Le sulfocyanure de cuivre donne un très petit rendement.

Combinaisons moléculaires des sulfocyanures des composés diazotés avec les sulfocyanures métalliques.

La combinaison moléculaire du sulfocyanure de *m*-nitrodiazobenzène avec le sulfocyanure cobalteux forme un précipité cristallin d'une couleur vert-malachite, qui se décompose rapidement à la température de 30°.

Analyse. — 0gr,2047 ont donné 0gr,3331 $BaSO^4$; 0gr,1954 ont donné 0gr,0524 $CoSO^4$. — 0gr,2032 donnent 16cc,8 N, diazoïque [T = 24°, P = 748 mm]. — *Calculé* pour $[(NO^2)C^6H^4.N^2SCN]^2.Co(SCN)^2$: N 0/0, 9,4 diazoïque; S 0/0, 21,6; Co 0/0, 9,9. — *Trouvé* : N 0/0, 9,3 diazoïque, S 0/0, 21,3; Co 0/0, 10,2.

La combinaison du sulfocyanure de *m*-nitrodiazobenzène avec le sulfocyanure d'uranyle est un corps jaune assez stable, qui se décompose d'une manière violente sous l'action de l'acide nitrique concentré.

Analyse. — 0gr,2074 ont donné 0gr,2486 $BaSO^4$; 0gr,2012 ont donné 0gr,0838 U^3O^8. — 0gr,2370 donnent 14 cc. N diazoïque [T = 16°, P = 754 mm.] — *Calculé* pour $[(NO^2)C^6H^4N^2SCN]^2.UO^2(SCN)^2$: S 0/0, 16,0; N 0/0, 6,9 diazoïque; U 0/0, 29,6. — *Trouvé* : S 0/0, 16,4; N 0/0, 6,9 diazoïque; U 0/0, 29,4.

La combinaison du sulfocyanure de *m*-nitrodiazobenzène avec le sulfocyanure nickeleux est jaune, celle du sulfocyanure de *p*-nitrodiazobenzène avec le sulfocyanure de tungstène (brunâtre) et avec le sulfocyanure de molybdène (jaune orange) sont si peu stables, qu'on n'a pas pu les analyser à l'état pur. La combinaison du sulfocyanure de β-diazonaphtalène avec le sulfocyanure cobalteux se précipite en vert pâle qui prend vite la couleur vert malachite et ressemble complètement aux combinaisons analogues du sulfocyanure de diazobenzène et de *m*-nitrodiazobenzène. A la température de 70°, elle se décompose rapidement. Sous l'action de l'acide sulfurique concentré, elle explose.

Analyse. — 0gr,2030 ont donné 0gr,3162 $BaSO^4$; 0gr,2508 ont donné 0gr,0636 $CoSO^4$. — 0gr,2334 donnent 19cc,5 N [T = 26°, P = 749 mm.]. — *Calculé* pour $[C^{10}H^7.N^2.SCN]^2Co(SCN)^2$: S 0/0, 21,3; Co 0/0, 9,8; N 0/0, 9,3 diazoïque. — *Trouvé* : S 0/0, 21,3; Co 0/0, 9,6; N 0/0, 8,9 diazoïque.

La combinaison du sulfocyanure de β-diazonaphtalène avec le sulfocyanure ferrique est brun rouge à l'état humide; sèche, elle est presque noire. L'analyse a donné les résultats suivants :

S 0/0, 23,75; N 0/0 8,4 diazoïque; Fe 0/0, 6,7, ce qui indique un mélange des combinaisons $[C^{10}H^7N^2SCN]^2.Fe(SCN)^3$ et $[C^{10}H^7N^2SCN]^3.Fe(SCN)^3$.

La combinaison du sulfocyanure de β-diazonaphtalène avec le sulfocyanure du zinc a la couleur jaune serin.

Analyse. — 0gr,1922 ont donné 0gr,2913 $BaSO^4$; 0gr,2064 ont donné 16cc,0 N diazoïque [T = 24°, P = 757 mm]. — 0gr,2106 donnent 0gr,0280 ZnO. — *Calculé* pour $[C^{10}H^7N^2SCN]^2.Zn(SCN)^2$: S 0/0, 21,0; Zn 0/0, 10,7; N 0/0, 9,2 diazoïque. *Trouvé* : S 0/0, 20,8; Zn 0/0, 10,6; N 0/0, 8,8 diazoïque.

Par la décomposition spontanée des susdites combinaisons du β-diazonaphtalène à la température ordinaire, on a obtenu un produit huileux, qu'on a épuisé avec de l'éther; la solution éthérée a été lavée alternativement avec une solution étendue de soude caustique avec de l'acide chlorhydrique; après l'évaporation de l'éther, on a distillé dans la vapeur d'eau. De cette manière, on a obtenu le β-sulfocyanure de naphtalène.

On a essayé d'obtenir les iso-sulfocyanures en agissant avec le thiophosgène sur une ou deux molécules d'aniline dissoute dans la pyridine. Le liquide brunit et s'échauffe; après 24 h., on le verse dans l'acide sulfurique dilué et on purifie le précipité par cristallisation dans l'alcool dilué en employant le charbon animal. Il fond à 151° et a été identifié avec le thiocarbanilide. Nous avons effectué la réaction de la même manière que dans le cas précédent avec la *m*-nitraniline et la β-naphtylamine, qui ont donné des thiourées substituées quelle que soit la proportion des corps agissants.

L'expérience qui consiste à introduire le soufre dans le noyau aromatique — par analogie avec l'action des composés diazolés sur l'hyposulfite double de soude et de cuivre — a donné des résultats positifs quand on a pris le mélange d'hyposulfite de soude avec les sels cobalteux, nickeleux ou ferriques.

Ici se forment aussi des combinaisons moléculaires d'une couleur orange ou brun rouge. Nous en avons séparé quelques-unes, mais les résultats de l'analyse indiquent que ce ne sont pas des corps homogènes. Quand on mélange la solution du sel du *p* nitrodiazobenzène avec celle des six molécules d'hyposulfite de soude et une molécule d'un sel, puis qu'on laisse la combinaison moléculaire dans le liquide à la température ordinaire, elle se décompose en brunissant et en dégageant de l'azote. Après 24 heures, on a chauffé jusqu'à 70-80°, refroidi et filtré le produit; on l'a séché, épuisé dans l'appareil de Soxhlet avec CS^2 et cristallisé dans

acide acétique glacial. Les cristaux pâles-jaunes fondaient à 180, on a pu se convaincre, par l'analyse, de l'identité du produit ec le bisulfure bisnitrophénylique.

(Institut de chimie organique de l'Université de Poznan.)

91. — Nouvelle recherche dans la série de la pilocarpine. II. Éthers pilocarpiques et dérivés; par MM. Max et Michel POLONOVSKI.

(28.7.1922.)

De toutes les données actuellement admises de la formule dévepée de la pilocarpine, il n'en est aucune de mieux établie que lle du groupement lactonique CO—CH². Insolubilité dans les

O

rbonates alcalins, dissolution graduelle dans les alcalis par saponification lente de l'éther interne, relactonisation par la chaleur, s propriétés caractérisent également la pilocarpine et l'isopilorpine ainsi que leurs dérivés nitrés. On retrouve la même ison lactonique dans les acides homopilopique et pilopique ovenant de la dégradation de ces bases.

Cependant aucune autre propriété des γ-lactones n'a été jusqu'à résent mise en évidence dans ces deux alcaloïdes et l'on n'a alisé jusqu'ici ni l'éthérification du groupement alcoolique ni lle du groupement acide. Nous avons tenté de combler cette cune.

En cherchant à opérer l'éthérification de la pilocarpine à l'aide l'alcool et de l'acide chlorhydrique gazeux, nous avons obtenu, lieu de l'éther simple de l'acide pilocarpique :

$$\begin{array}{lll} C^2H^5\text{-}CH & \text{———} & CH\text{-}CH^2\text{-}Gl \ (1) \\ \ | & & \ | \\ COOC^2H^5 & & CH^2OH \end{array}$$

e nous attendions, l'éther γ-chloré du même acide :

$$\begin{array}{lll} C^2H^5\text{-}CH & \text{———} & CH\text{-}CH^2\text{-}Gl \\ \ | & & \ | \\ COOC^2H^5 & & CH^2\text{-}Cl \end{array}$$

(1) Pour abréger nous désignerons par Gl le reste glyoxalinique :

Ce résultat confirme une fois de plus l'existence du complexe $-CO-CH^2$ (O); l'éthérification simultanée de la fonction acide par l'alcool et de la fonction alcool par l'halogène étant une réaction caractéristique des γ-lactones.

L'étude de ces dérivés γ-chlorés nous a paru de suite pleine de promesses, car nous pensions, à l'aide de ces corps, pouvoir arriver, par élimination de l'halogène, à des acides d'où la fonction alcool aurait disparu et qui pourraient présenter un grand intérêt pour la résolution du problème général de l'isomérie de la pilocarpine et de l'isopilocarpine. Notre attente s'est en effet réalisée.

γ-*Chloropilocarpate de méthyle* $C^{12}H^{19}O^2N^2Cl$.

On dissout 30 gr. de chlorhydrate de pilocarpine dans 150 cc de CH^3OH et on introduit à froid un courant rapide de HCl bien sec jusqu'à saturation; on abandonne ensuite la solution à elle-même pendant 12 heures, après quoi on la chauffe à reflux pendant une heure. Dans la solution refroidie on introduit de nouveau HCl gazeux à saturation. Ces opérations sont répétées 3 à 4 fois; on distille enfin l'alcool sous pression réduite, on reprend le résidu par un peu d'eau froide, on ajoute du carbonate de potasse et on extrait plusieurs fois à l'éther. La pilocarpine non attaquée, qui est très peu soluble dans ce véhicule, reste, sous forme d'une huile épaisse, entre les couches aqueuse et éthérée. Les éthers d'extraction réunis sont agités plusieurs fois avec de petites quantités de soude très diluée qui s'empare des dernières traces de pilocarpine entrée en solution, sans attaquer sensiblement l'éther méthylique formé. La liqueur éthérée est ensuite desséchée sur CO^3K^2 et distillée. Il reste une huile épaisse incolore qui ne tarde pas à se prendre en masse. Par une légère lévigation à l'alcool on obtient de petits prismes transparents fondant entre 42° et 44°.

Ce corps est insoluble dans l'eau, insoluble également dans les alcalis dilués; il est très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et, en général, dans tous les solvants organiques; il se dissout dans les acides.

Son pouvoir rotatoire est $\alpha_D = +32°,6$ (pour 1gr,2 dans 20 cc de CH^3OH la déviation $= +4°,2$).

C'est une base très forte se combinant aux acides pour donner des sels, neutres au tournesol, et bien cristallisés.

Le nitrate est peu soluble dans l'alcool froid et cristallise en lamelles brillantes fondant à 157°; α_D (en solution aqueuse) $= +29°$

Signalons, à simple titre de curiosité, la similitude des points le fusion du nitrate de cet éther et du nitrate de l'isopilocarpine ıinsi que ceux des deux bases elles-mêmes (l'isopilocarpine fond ı 42° et son nitrate à 157°). L'analogie s'arrête d'ailleurs là.

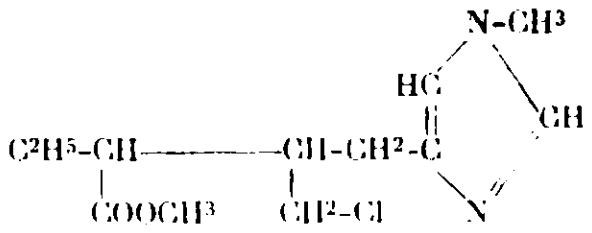
Nous crûmes d'abord avoir obtenu, par l'éthérification, l'éther ımple de l'acide pilocarpique. Mais au premier dosage alcalimérique effectué sur le nitrate, nous avons pu nous rendre compte ue le chiffre trouvé correspondait à un poids moléculaire bien ılus élevé. Cette constatation nous amena à rechercher le chlore; a présence fut vite décelée. En effet, il a suffi de faire bouillir ıne parcelle du nitrate ou de la base avec HNO^3 concentré en ırésence d'un cristal de $AgNO^3$ pour voir apparaître un précipité bondant de AgCl.

Pour doser le chlore dans ces composés, ainsi que dans les utres éthers chlorés dont nous parlerons dans la suite, nous vons adopté la marche suivante :

Une quantité pesée de la substance à analyser est chauffée à eflux pendant 3 heures avec un excès d'éthylate de sodium. La resque totalité de l'halogène se trouve alors précipitée comme IaCl. La solution est évaporée et le résidu ainsi que le précipité ont calcinés avec Na^2CO^3 pur. On détermine ensuite le Cl par ıgNO³.

Analyse du nitrate de γ-chloropilocarpate de méthyle. — Substance desséchée 110°, 0gr,1875 : H^2O, 0gr,118; CO^2, 0gr,310. — Subst., 0gr,1839; N, 19cc,6 à 15° ı 759 mm. — Subst., 0gr,3215; AgCl, 0gr,143. — Calculé pour $C^{11}H^{19}O^3N^2Cl.HNO^3$: ı 0/0, 5.92; C 0/0, 44.8; N 0/0, 13.07; Cl 0/0, 11.04. — Trouvé : H 0/0, 6.99; 0/0, 45.1; N 0/0, 12.60; Cl 0/0, 11.

C'est donc bien le nitrate de l'éther méthylique γ-chloré de la ilocarpine :



γ-*Chloropilocarpate d'éthyle* $C^2H^5-CH—CH-CH^2-Cl$ / $COOC^2H^5CH^2Cl$

Cet éther s'obtient de la même façon que le précédent. C'est ne huile que nous ne sommes pas parvenu à faire cristalliser. on pouvoir rotatoire en solution alcoolique est $\alpha_D = +29°,2$.

Son *nitrate* cristallise dans l'alcool absolu en lamelles brilla[illegible] solubles dans l'eau et moyennement solubles dans l'alcool fro[illegible] Point de fusion 136°, $\alpha_D = +23°,4$ (0gr,5 dans 20 cc. d'alco[illegible] $\alpha = 1°,17$).

Dosage de Cl. — Subst., 0gr,350; AgCl, 0gr,152.

Dosage de N. — Subst., 0gr,2169; N, 22 cc. à 10° et 760°. — Subst., 0gr,[illegible] N, 19cc,4 à 10° et 760. — Calculé pour $C^{13}H^{21}N^2O^7Cl.HNO^3$: N 0/0, 12.52; [illegible] 10.59. — Trouvé : N 0/0 12.45 et 12.70; Cl 0/0, 10.74.

En traitant ce nitrate par l'acide sulfurique concentré suivant [illegible] procédé qui nous avait servi à préparer la nitropilocarpine [illegible] obtient un dérivé nitré, le *γ-chloronitropilocarpate d'éthyle*, [illegible] forme d'une huile soluble dans l'éther et de réaction neutre. [illegible] arrive au même composé par l'éthérification de la nitropilocarp[illegible] à l'aide de l'alcool et de HCl gazeux. L'absence de produits cris[illegible] lisés nous a fait abandonner momentanément l'étude de ce dér[illegible]

Saponification des éthers chlorés.

En examinant les eaux-mères provenant de la cristallisation [illegible] nitrates des éthers chlorés, nous avons constaté qu'elles [illegible] fermaient d'assez fortes proportions de nitrate de pilocarpi[illegible] d'isopilocarpine bien qu'on fût parti d'une base absolument p[illegible] Il y a donc eu départ de chlore et saponification partielle p[illegible] seule action de HNO^3 dilué. En effet tous ces éthers γ-chlorés [illegible] la pilocarpine perdent très facilement leur halogène en m[illegible] temps que le groupement alcoyle en se relactonisant. Ces sap[illegible] fication et relactonisation sont accompagnées d'une isomérisa[illegible] partielle en milieu neutre ou acide et intégrale en solution de [illegible] alcoolique. Ainsi en faisant bouillir le γ-chloropilocarpate d[illegible] pendant une heure avec cet agent hydrolysant, on obtient [illegible] locarpine presque pure; mais si l'on opère la saponification a[illegible] l'acide sulfurique dilué on aboutit à la pilocarpine elle-même [illegible] nous avons caractérisée par sa déviation polarimétrique et p[illegible] point de fusion de son nitrate (175°).

L'isopilocarpine se comporte à l'éthérification d'une m[illegible] analogue et conduit à une série parallèle d'éthers chlorés.

γ-Chloroisopilocarpate de méthyle.

Ce composé se présente sous forme d'une huile épaiss[illegible] réaction très alcaline, insoluble dans l'eau, soluble en toutes [illegible]

(1) Voir note précédente, ce *Recueil*, p. 1027.

ortions dans l'éther et tous les autres solvants organiques habituels; (en solution alcoolique) = — 7°,5.

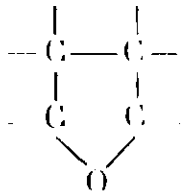
Le *nitrate* est très hygroscopique et cristallise difficilement ans l'alcool. Son point de fusion n'est pas net et se trouve dans s environs de 100°; α_D = — 5°,6 (pour 0gr,694 dans 20 cc. d'alcool thylique).

γ-Chloroisopilocarpate d'éthyle.

Cet éther éthylique est une huile de pouvoir rotatoire lévogyre = — 5°. Le *nitrate*, très soluble dans l'eau, l'alcool et l'acétone, obtient lorsqu'on concentre fortement sa solution alcoolique et on l'abandonne pendant quelque temps. Cristaux agglomérés faisceaux fondant à 95°, α_D (en solution aqueuse) = 0.

Les alcools-mères des nitrates renferment toujours, à côté des hers chlorés, de fortes proportions de nitrate d'isopilocarpine de f. 157°); les éthers de l'isopilocarpine sont, en effet, encore us facilement saponifiables que ceux de la pilocarpine.

La facilité avec laquelle ces éthers chlorés régénèrent la lactone mitive est compréhensible lorsqu'on songe à la tendance que ssèdent tous les acides aliphatiques γ-halogénés à former le cle furanique :



Dès que l'éther est placé dans un milieu hydrolysant, il se oduit un commencement de saponification, l'acide chloré qui end naissance perd immédiatement les éléments de HCl pour ser à l'état de lactone. Mais nous avons observé que l'instabi- é de nos éthers chlorés de la pilocarpine et de l'isopilocarpine manifestait même en l'absence de tout dissolvant; spontané- ent, et déjà à froid, ils subissaient à la longue de singulières nsformations, dont nous ne sommes pas encore parvenu à nétrer complètement le mécanisme.

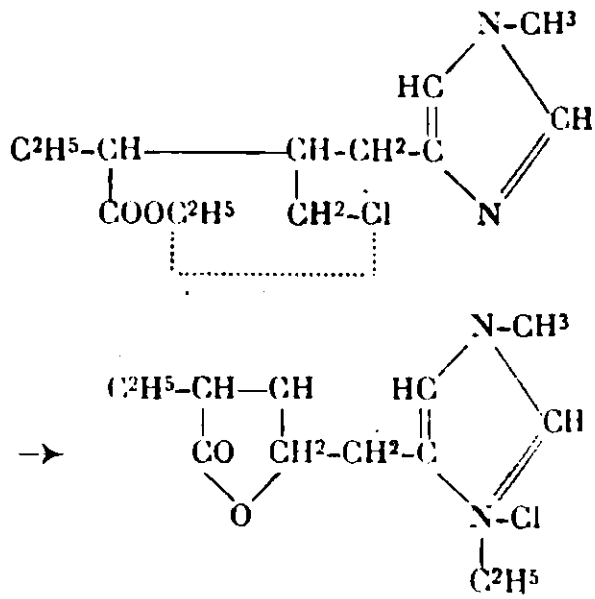
Le chloropilocarpate d'éthyle pur obtenu de son nitrate cristal- é fut abandonné pendant 3 mois dans un flacon sec et bien ché. Au bout de ce laps de temps la majeure partie du produit t devenue insoluble dans l'éther; de 7 gr. de base, 3 gr. seule-

ment se retrouvaient inaltérés et ont pu être enlevés par l'éther. Le reste présentait l'aspect d'une masse spongieuse dure, insoluble dans ce véhicule, mais par contre très soluble dans l'eau. L'addition de carbonate de potasse en excès provoque sa représipitation sous forme d'une huile très épaisse, soluble seulement en partie dans le chloroforme. Après distillation de ce solvant on obtient une masse pâteuse de réaction très alcaline et qui contient du Cl (11,5 0/0). C'est un mélange d'une nouvelle base chlorée d'une certaine quantité de pilocarpine régénérée. La portion insoluble dans le chloroforme, reprise par l'alcool absolu, fut reprécipitée par addition d'éther. On obtient une masse dure de réaction presque neutre gonflant vers 135° pour fondre complètement vers 180°. Ce corps renferme également du Cl (8,5 0/0) et se comporte comme un chlorhydrate de base quaternaire.

Traité par les alcalis à chaud il dégage des bases volatiles comme le font les sels ammonium de la pilocarpine (1).

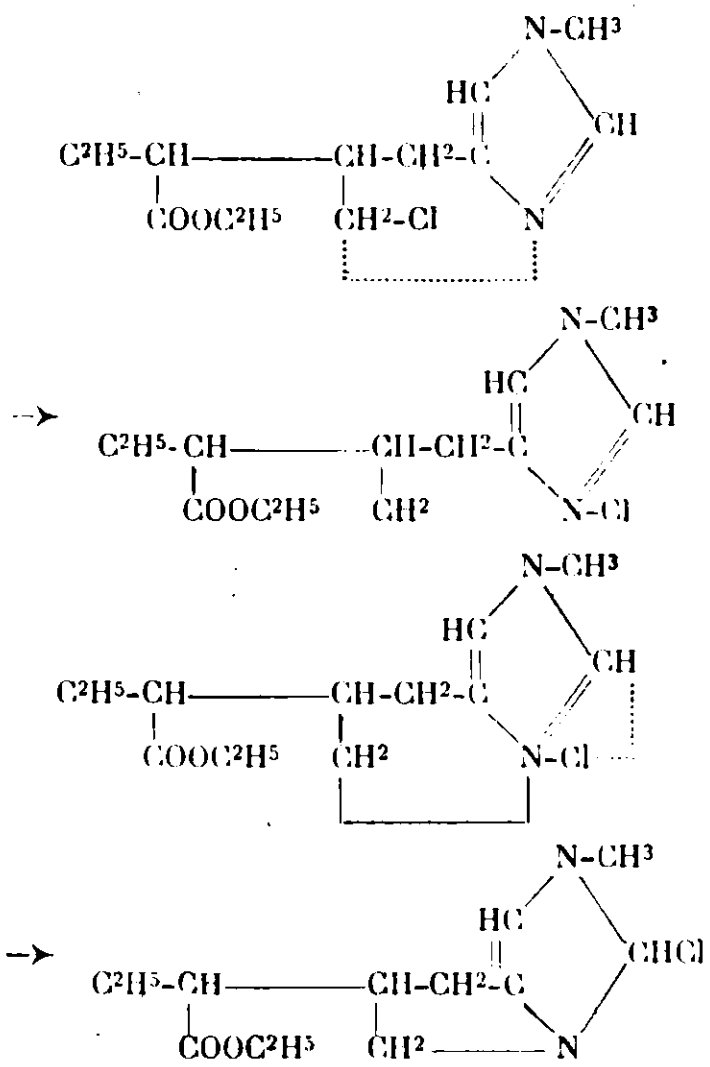
Cette formation de base quaternaire pourrait s'expliquer par une saponification spontanée de l'éther chloré et par une simple fixation de C^2H^5Cl à l'azote basique de la pilocarpine, d'après le schéma I. On pourrait également, en se rappelant la propriété de la glyoxaline de donner des combinaisons caractéristiques avec l'éther chloracétique, admettre une autre hypothèse; celle d'une liaison directe du CH^2 chloré à l'azote basique avec formation d'un sel ammonium interne (schéma II). La base chlorée soluble dans le chloroforme proviendrait de ce même sel par une migration du Cl de l'azote au carbone voisin (schéma III) :

(I)



(1) Voir PINNER, *D. ch. G.*, loc. cit.

(II)



Cependant l'insuffisance de données expérimentales ne nous autorise à avancer ces formules de constitution qu'à titre de simples hypothèses. Il convient d'ajouter que les sels cristallisés de ces éthers chlorés ne subissent aucune altération et peuvent être conservés indéfiniment à l'état sec sans changer de propriétés ni de point de fusion.

Action de l'éthylate de sodium sur les éthers γ-chlorés.

Lorsqu'on opère en absence de toute trace d'eau on peut arriver facilement à déchlorer ces éthers sans saponifier la fonction carboxyle. Le γ-chloropilocarpate d'éthyle, traité par une solution alcoolique d'éthylate de Na à l'ébullition, conduit aisément à un éther déchloré.

$2^{gr},72$ (1/100 mol.) de γ-chloropilocarpate d'éthyle dissous dans 20 cc. d'alcool absolu sont additionnés de 10 cc. de C^2H^5Na normal et chauffés à reflux pendant 4 heures. Il se forme un dépôt de NaCl qu'on sépare par filtration; le filtrat est distillé et le résidu

repris par l'éther laisse un léger dépôt insoluble composé en partie d'isopilocarpine ou plutôt d'isopilocarpate de soude, que nous avons pu identifier, et en partie du sel sodique d'un nouvel acide formé par saponification de l'éther déchloré et que nous retrouverons plus loin.

La solution éthérée desséchée sur K^2CO^3 et évaporée abandonne environ 2 gr. d'une huile très basique et dont, en solution alcoolique, le pouvoir rotatoire est : $\alpha_D = -17°,5$ (pour $0^{gr},233$ dans 20 cc. d'alcool à 95°).

Cette huile que nous avions considérée au début comme homogène s'est montrée ensuite composée d'un mélange de deux éthers, en quantités sensiblement égales, que l'on peut séparer grâce à la différence de solubilité de leurs nitrates.

En dissolvant le mélange de nitrates dans l'alcool chaud on a, après refroidissement, une cristallisation abondante d'aiguilles blanches fondant à 165°. Les alcools-mères fortement concentrés fournissent au bout de quelques heures de nouveaux cristaux dont le P. F. est de 95-96°.

Ces deux nitrates sont isomères et nous les désignerons par les termes de nitrate d'α-anhydropilocarpate d'éthyle et de nitrate de β-anhydropilocarpate d'éthyle réservant au dérivé le moins soluble le préfixe α.

Ils diffèrent non seulement par leur point de fusion et leur solubilité, mais aussi par toutes leurs autres propriétés et notamment par leur pouvoir rotatoire.

Le nitrate d'α-anhydropilocarpate d'éthyle, fusible à 165° possède un pouvoir rotatoire de $\alpha_D = -9$ en solution alcoolique et $\alpha_D = +$ [illegible] en solution aqueuse.

Le nitrate β dont le P. F. est de 95°, beaucoup plus soluble que le premier, accuse un pouvoir rotatoire lévogyre α_D (en solution aqueuse) $= -28°$. Les deux nitrates fournissent deux bases également distinctes : l'α-anhydropilocarpate d'éthyle — huile que nous n'avons pu encore obtenir cristallisée — et la base β qui cristallise en grosses tablettes transparentes. P. F. = 48°.

Ces deux bases α et β donnent des sels avec tous les acides. Le chlorhydrate α cristallise bien et fond à 122-125°. Un dosage de Cl pratiqué sur ce sel a donné :

Analyse. — Chlorhydrate de α-anhydropilocarpate d'éthyle séché à 1[illegible] Cl 0/0, 13.3. — Calculé pour $C^{13}H^{20}N^2O^2H.Cl$: Cl 0/0, 13.03.

Nitrate de α-anhydropilocarpate d'éthyle séché à 118° : Subst., $0^{gr},2146$; H^2O 0,1436; CO^2, 0,4081. — Subst., 0,0966; $11^{cc},2$ N à 15° et 766 mm. — Trouvé : H 0/0, 7.55; C 0/0, 51.95; N 0/0, 13.8. — Calculé pour $C^{13}H^{20}N^2O^2N$: H 0/0, 7; C 0/0, 52; N 0/0, 14.

Le méthylate de sodium conduit aux mêmes produits bien qu'avec un rendement inférieur.

Nous ne sommes pas arrivés à substituer au chlore un radical acide. Le benzoate d'Ag trituré au B.-M. avec le chloropilocarpate d'éthyle en présence ou en l'absence d'alcool est resté sans action.

Constitution des éthers α et β anhydropilocarpique.

Nous avions tout d'abord considéré les deux dérivés dichlorés α et β anhydropilocarpique comme des isomères stéréochimiques provenant d'une racémisation partielle de la série pilocarpique sous l'influence de l'éthylate de soude. L'éther α semblait dériver de la série pilocarpique (composé moins soluble, pouvoir rotatoire plus dextrogyre), l'éther β, au contraire dans cette hypothèse, représenterait la série de l'isopilocarpine. Nous dûmes rapidement abandonner cette manière de voir dès que nous eûmes étudié parallèlement l'action de C^2H^5ONa sur le γ-chloroisopilocarpate d'éthyle.

En traitant, en effet, ce corps dans les mêmes conditions nous obtenions une base huileuse dont le pouvoir rotatoire à l'état brut était de — 7°,2 et qui nous fournissait les deux mêmes nitrates α et β fondant respectivement à 165° et 95°.

L'éther chloré de l'isopilocarpine conduit donc aux deux mêmes composés déchlorés que l'éther chloré de la pilocarpine. Comme une isomérisation inverse de l'isopilocarpine nous semble invraisemblable, nous admettrons plutôt que, dans les deux cas, les éthers déchlorés obtenus proviennent du même chloroisopilocarpate d'éthyle et que, par conséquent, dans le cas du chloropilocarpate, une isomérisation provoquée par l'éthylate de Na a dû accompagner le départ de chlore.

Acides anhydropilocarpiques.

La saponification des deux éthers α et β anhydropilocarpiques nous a conduit à deux acides différents, bien cristallisés, dont les propriétés nous ont permis de jeter quelque lumière sur la constitution générale de ces corps.

C'est d'ailleurs par cette voie détournée, en passant par ces acides, que nous nous étions rendus compte de la complexité de l'action de C^2H^5ONa sur les dérivés chlorés de la pilocarpine et de la présence des dérivés β qui nous avait échappé au début.

L'huile résultant directement de la déchloruration du γ-chloro-

pilocarpate ou γ-chloroisopilocarpate d'éthyle par C^2H^5ONa, et que nous avions considérée tout d'abord comme constituée d'une seule base, fut saponifiée par une solution de $Ba(OH)^2$.

Après une ébullition d'une heure la totalité de l'huile entre en solution ; on laisse alors refroidir, on élimine l'excès de $Ba(OH)^2$ par un courant de CO^2, on filtre et on précipite la baryte par une quantité de H^2SO^4 normal strictement nécessaire à la décomposition.

Après filtration de SO^4Ba, la solution est concentrée au B.-M. Bientôt on voit apparaître des lamelles brillantes qui se déposent au fond de la capsule. Ces cristaux fondent à 243°.

Les eaux-mères fournissent après concentration une nouvelle cristallisation confuse, d'un point de fusion peu net s'étendant de 180 à 190°.

Les dernières eaux-mères donnent enfin un produit cristallin d'aspect prismatique et fondant à 184°.

De la portion moyenne on peut facilement, par recristallisation, séparer les 2 acides de P. F. 243° et 184°.

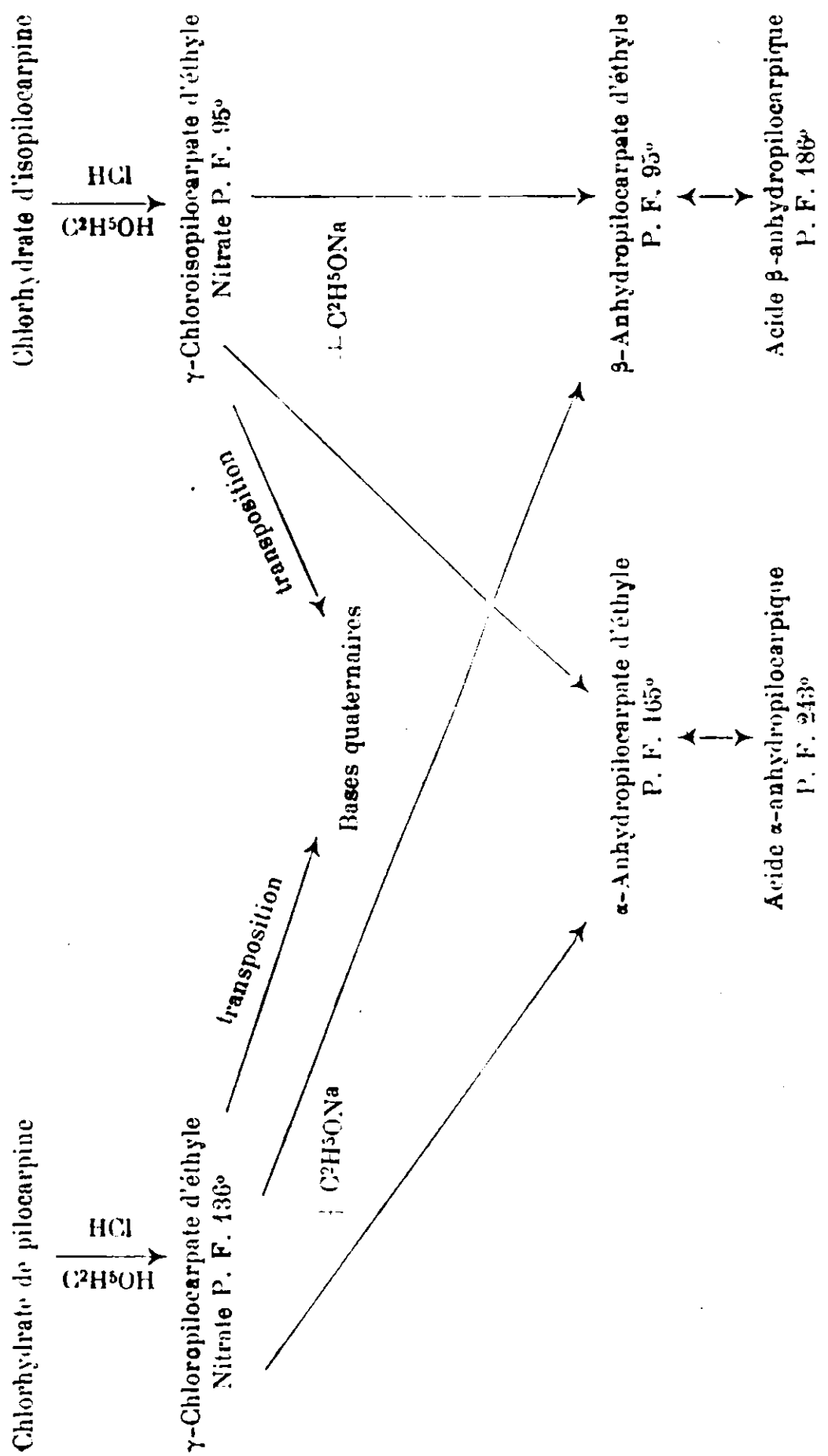
Frappés de voir apparaître deux acides différents par la saponification d'un seul éther et croyant à une racémisation possible, nous avons essayé d'opérer la saponification par l'acide sulfurique dilué, mais le résultat fut le même : à côté de l'acide fondant à 243°, nous trouvions celui de P. F. 184°.

C'est alors que nous nous sommes adressés au nitrate cristallisé de point de fusion 165° et avons pu constater que sa saponification, soit par $Ba(OH)^2$ soit par H^2SO^4, conduisait uniquement à l'acide fondant à 243°.

Cela nous amena à rechercher dans les eaux-mères du premier nitrate cristallisé le deuxième nitrate, que nous avons en effet réussi à isoler. Ce nitrate de point de fusion de 95° donne à la saponification uniquement l'acide de P. F. 184°. (Voir les schémas page suivante.)

Acide α-anhydropilocarpique. — Lamelles blanches fondant à 243°, peu solubles dans l'éther, moyennement solubles dans l'alcool, solubles également dans les acides et les carbonates alcalins. $\alpha_D = -19°$ (en solution aqueuse).

Neutre au tournesol, ce composé donne des sels avec les acides et avec les alcalis. Les sels acides sont plus stables que les sels basiques. Avec la baryte on obtient une série de sels bien cristallisés du type $(AH + A^2Ba)$, $(2AH + A^2Ba)$, $(3AH + A^2Ba)$ suivant la concentration et la température, (AH représentant l'acide monobasique anhydropilocarpique). Souvent on remarque en pré-


Chlorhydrate d'isopilocarpine
HCl
C²H⁵OH
γ-Chloroisopilocarpate d'éthyle
Nitrate P. F. 95°
+ C²H⁵ONa
β-Anhydropilocarpate d'éthyle
P. F. 95°
Acide β-anhydropilocarpique
P. F. 186°
transposition
Bases quaternaires
α-Anhydropilocarpate d'éthyle
P. F. 165°
Acide α-anhydropilocarpique
P. F. 243°
transposition
+ C²H⁵ONa
Chlorhydrate de pilocarpine
HCl
C²H⁵OH
γ-Chloropilocarpate d'éthyle
Nitrate P. F. 136°

sence de baryte la cristallisation de l'acide même. Il se comporte en somme comme un acide aminé, mais un acide à très faible constante d'ionisation.

Un dosage de l'acidité de ce composé par titrage alcalimétrique à l'aide de NaOHn/10 en présence de phénolphtaléine donne un résultat inférieur à la théorie (comme d'ailleurs pour tous les dérivés de la pilocarpine délactonisés). On est conduit à un poids moléculaire de 192° (au lieu de 208° que donnent les analyses de sels).

Par éthérification avec C^2H^5OH en présence de HCl, l'acide anhydropilopique redonne avec un excellent rendement l'éther α que nous avons caractérisé par le point de fusion de son nitrate.

Avec HCl on obtient un chlorhydrate bien cristallisé. Lavé à l'acétone, dans lequel ce sel est peu soluble, et cristallisé dans l'alcool absolu, il fond à 187°.

Dosage de HCl. — Substance, 0gr,385; AgCl, 0.224; substance, 0gr,251; AgCl, 0.146. — Trouvé: Cl 0/0, 14.39 et 14.4. — Calculé pour $C^{11}H^{19}O^3H^2HCl$: Cl 0/0, 14.52.

Dosage de Ba dans les sels de Ba, desséchés à 110°. 1° *Préparés par l'action de CO^3Ba* sur l'acide. — Substance, 0gr,267; $BaSO^4$, 0.043; substance, 0gr,2521; $BaSO^4$, 0.042. — Trouvé : Ba 0/0, 9.47 et 9.8. — Calculé pour $4C^{11}H^{15}O^3N(C^{11}H^{15}O^3N^2)Ba$: Ba 0/0, 9.92.

2° *Préparés par l'action de $Ba(OH)^2$* sur l'acide. — Substance, 0gr,310; $BaSO^4$, 0.096; Ba 0/0, 18.31. — Calculé pour $C^{11}H^{15}O^3N^2(C^{11}H^{15}O^3N^2)^2Ba$: Ba 0/0, 18.05.

Combustion de l'acide. — Subtance, 0gr,2368; H^2O, 0.08; substance, 0gr,1694; H^2O, 0.13; CO^2, 0.3966. — Trouvé : H 0/0, 7 et 8; C 0/0, 64; N 0/0, 13.8. — Calculé pour $C^{11}H^{18}O^3N^2$: H 0/0, 7.7; C 0/0, 63.4; N 0/0, 13.45.

On obtient évidemment le même acide en saponifiant par C^2H^5ONa en excès le γ-chloropilocarpate de méthyle.

Cet acide est très stable : chauffé au-dessus de son point de fusion et maintenu 10 minutes à 250°, il ne subit aucune transformation.

Il ne s'isomérise pas non plus sous l'influence de l'éthylate de Na. Après une chauffe de 3 heures on retrouve le même acide P. F. 243°, très stable également vis-à-vis de la baryte en excès à chaud, qui lui donne naissance par saponification de son éther, il est aussi très résistant vis-à-vis des acides. Chauffé 3 heures au B.-M. avec HCl normal il ne subit aucune modification.

Il réduit à froid le permanganate de potasse comme la pilocarpine elle-même, le noyau d'imidazol qui leur est commun étant très oxydable par ce réactif.

Il est très résistant aux agents réducteurs, et toutes nos tenta-

tives d'hydrogénation furent infructueuses. $0^{gr},1$ d'acide fut additionné de 5 cc. de NaOH normal et de $0^{gr},08$ de noir de palladium. Un courant de H fut envoyé pendant plusieurs heures sans qu'on put mettre en évidence la moindre trace de produit hydrogéné. Tous les autres réducteurs Zn + HCl, amalgame de Na, sont restés également sans action tant sur l'acide lui-même que sur son éther.

Par le brome en solution chloroformique, nous avons bien obtenu un dérivé bromé, mais ce composé est un produit de substitution et non pas d'addition.

La bromuration fut effectuée sur l'éther éthylique.

A une solution chloroformique de $0^{gr},24$ de α-anhydropilocarpate d'éthyle nous avons ajouté goutte à goutte une solution décinormal de Br dans $CHCl^3$. La décoloration fut rapide pour les 10 premiers cc., puis se ralentit; nous avons versé en tout 20 cc. de la solution de Br.

Après 12 heures de contact, nous avons distillé le chloroforme et le résidu pâteux additionné d'un peu d'eau, fut agité par l'éther qui s'empara d'une huile neutre, tandis qu'il resta en solution du bromhydrate de α-anhydropilocarpate d'éthyle (identifié par sa transformation en nitrate. P. F. 165°).

L'huile neutre reprise par l'éther fut saponifiée par la baryte; le sel barytique, acidifié par HCl, donne un précipité que nous avons extrait par $CHCl^3$. Après distillation on obtient une masse vernissée qu'on peut cristalliser dans l'alcool à 50°.

Cet acide bromé fond à 138-139°.

La formation simultanée de quantités équivalentes de cet éther bromé et de bromhydrate d'α-anhydropilocarpate d'éthyle prouve que nous avons eu substitution du Br et non addition :

$$2C^{13}H^{20}N^2O^2 + Br^2 = C^{13}H^{19}N^2O^2Br + C^{13}H^{20}N^2O^2,HBr$$

L'acide α-anhydropilocarpique en solution acétique traité directement par une solution chloroformique de Br donne le même acide bromé P. F. 139° à côté du bromhydrate de l'acide primitif lui-même.

Acide β-anhydropilocarpique. — Prismes brillants fondant à 184°, très solubles dans l'eau et dans l'alcool. En solution aqueuse il possède un pouvoir rotatoire très d'extrogyre :

$$0^{gr},3 \text{ dans } 20 \text{ cc. d'eau } \alpha = +1°,21 ; \alpha_D = +12°$$

Il est fort curieux de noter l'inversion des pouvoirs rotatoires

des deux acides α et β par rapport aux deux éthers qui leur donnent naissance.

Nitrate d'α-anhydropilocarpate d'éthyle.	Nitrate de β-anhydropilocarpate d'éthyle.
$\alpha_D = +3°,4$	$\alpha_D = -28°,2$
↓	↓
$\alpha_D = -19°$	$\alpha_D = +42°$
Acide α-anhydropilocarpique.	Acide β-anhydropilocarpique.

Neutre au tournesol, l'acide β-anhydropilocarpique donne, comme son isomère, des sels avec les bases et avec les acides. Il donne également une série de sels barytique acides bien cristallisés de type $AH + A^2Ba$, $2AH + A^2Ba$, etc.

Dosage de Ba dans le sel barytique, desséché à 110°. — Substance, 0gr,530; $BaSO^4$, 0.056; Ba 0/0, 9.97. Calculé pour $4C^{11}H^{16}N^2O^2(C^{11}H^{15}N^2O^2)^2Ba$: Ba 0/0 9.92.

Avec l'acide chlorhydrique il donne un chlorhydrate que l'on purifie par lavage à l'acétone.

Le chlorhydrate fond à 142° se ramollissant à 135°.

Analyse.— Acide β-anhydropilocarpique desséché à 110°, substance, 0gr,2019; H^2O, 0.1344; CO^2, 0.4672; substance, 0gr,1435; 15 cc. de N à 760 et 15°. — Trouvé : H 0/0, 7.5 ; C 0/0, 63.1 ; N 0/0, 13. — Calculé pour $C^{11}H^{16}N^2O^2$: H 0/0, 7.7; C 0/0, 63.4 ; N 0/0, 13.45.

Chlorhydrate : substance, 0gr,2065; AgCl, 0gr,147. — Trouvé : Cl 0/0, 14.02. — Calculé pour $C^{11}H^{16}N^2O^2HCl$; Cl 0/0, 14.52.

L'acide β-anhydropilocarpique est aussi stable que son isomère α. Chauffé au-dessus de 210° pendant 15 minutes, il reste inaltéré. Ni la baryte à l'ébullition ni les acides concentrés à chaud ne l'isomérisent. Il résiste également à l'action de l'éthylate de Na à chaud (3 heures au B.-M.).

Il réduit à froid le permanganate de potasse. Vis-à-vis des réducteurs il s'est montré tout aussi rebelle à toute hydrogénation que l'acide α.

Zn et HCl, amalgame de sodium, hydrogénation catalytique par a mousse de Pd sont sans action.

Constitution des acides α et β-anhydropilocarpiques.

Toutes les analyses des acides α et β-anhydropilocarpiques et de eurs sels sont dans l'ensemble suffisamment concordantes pour nous permettre de leur attribuer à tous deux la formule brute $C^{11}H^{16}N^2O^2$. Ce sont donc là deux nouveaux isomères de la pilocarpine.

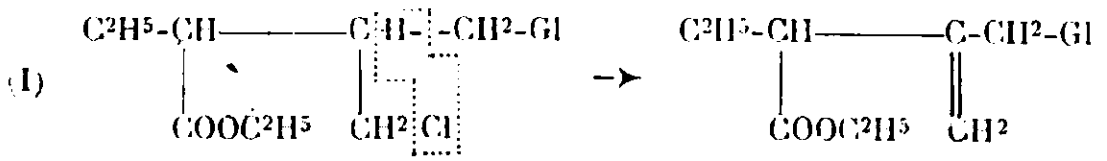
Toutes leurs propriétés, surtout celle de se dissoudre dans les

carbonates alcalins, attestent leur nature acide, bien que l'acidité soit atténuée par le voisinage de la fonction basique du noyau glyoxalinique. Ils se comportent en somme comme des acides aminés et diffèrent en oeoi de la pilocarpine et de l'isopilooarpine dans lesquelles la fonction acide se trouve masquée du fait de la lactonisation. Par contre les éthers de ces acides se rapprochent de nouveau de la pilocarpine et de son isomère : ce sont des bases fortes, qui ne se dissolvent plus dans les alcalis et donnent avec les acides des sels neutres bien cristallisés.

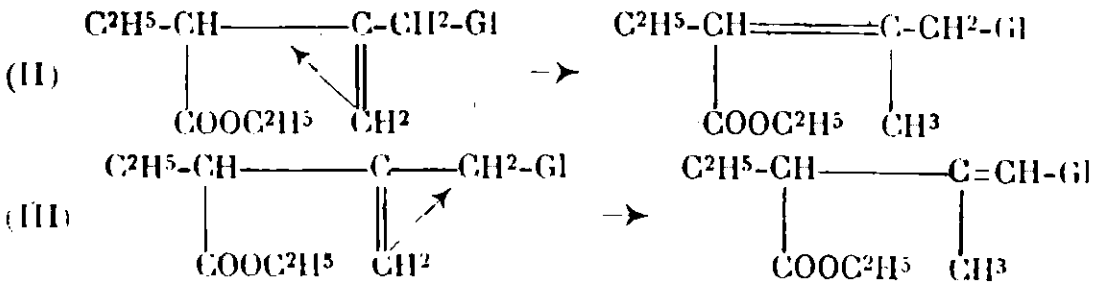
Quel est maintenant le mécanisme de la déchloruration de nos éthers γ-chlorés ? Comme le groupement carboxyle-alcoyle $COOC^2H^5$ n'a pas été entamé par l'éthylate de Na, puisqu'on le retrouve dans les éthers α et β-anhydropilocarpique, il est évident que le Cl du CH^2Cl, éther de l'hydroxyle primitif, n'a pu partir qu'avec un des hydrogènes du complexe de la pilocarpine.

Ici plusieurs hypothèses étaient à envisager.

La première, celle qui, par de nombreuses analogies, nous paraissait la plus vraisemblable, était de supposer que l'hydrogène était pris au carbone voisin pour donner naissance à un éther non saturé (schéma I) :



Ce composé éthylénique subirait, sous l'influence de l'éthylate de sodium, l'isomérisation bien connue des acides β.γ non saturés, c'est-à-dire le déplacement de la double liaison, soit à gauche, vers le carboxyle, soit en sens contraire vers le noyau glyoxalinique, suivant les schémas II et III :



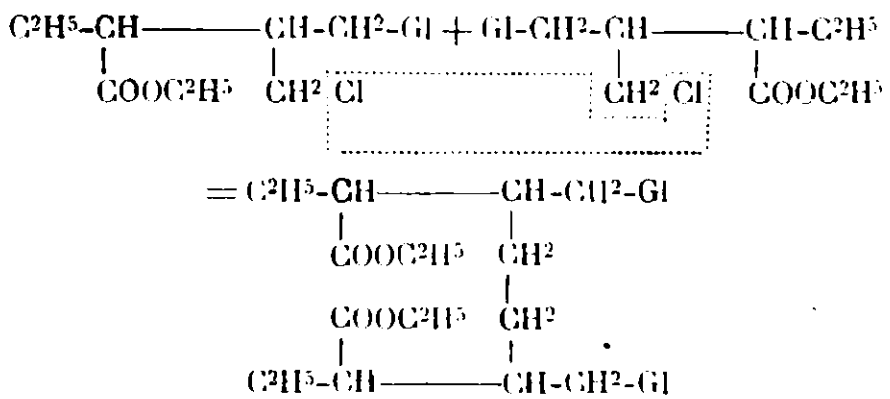
Mais aucune de ces trois formules ne cadre bien avec les propriétés de nos acides. En effet, un acide β.γ non saturé dans le genre du schéma I, avec un groupe vinyle en position γ devrait facilement régénérer par hydrolyse la lactone primitive. Or, nos acides α et β anhydropilocarpiques se montrent d'une stabilité remarquable vis-à-vis des agents hydrolysants.

Les formules II et III, qui rendraient mieux compte de cette stabilité à l'hydrolyse et de l'existence de deux isomères, ne se concilient pas non plus avec les résultats de nos expériences.

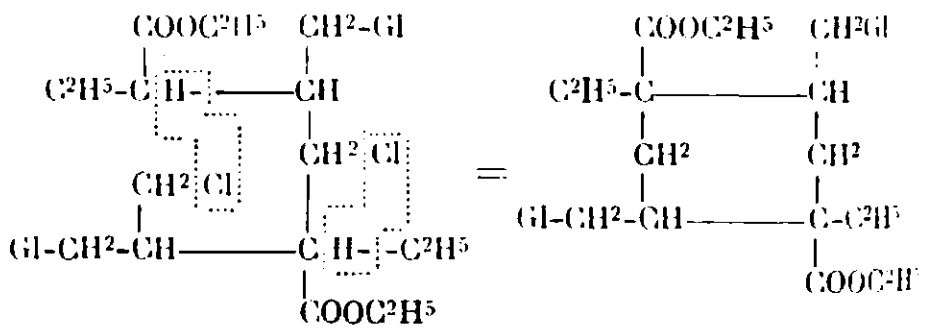
L'impossibilité de mettre en évidence une double liaison, nos essais infructueux d'hydrogénation, d'addition de brome et de transformation d'un de ces isomères dans l'autre, ne nous permettent pas de conserver ces représentations schématiques.

Devant la stabilité de nos acides aux agents de racémisation tels que la fusion, les acides forts et surtout l'éthylate de sodium, nous ne pouvions guère songer à une isomérie stéréochimique. Nous avons alors pensé à une soudure possible entre deux molécules avec élimination soit de Cl (schéma IV) soit de HCl (schéma V) :

(IV)



ou (V)



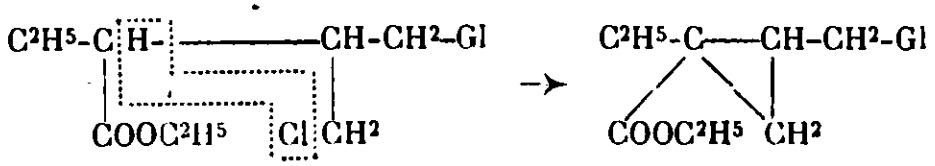
Cette condensation rappellerait en quelque sorte celle que subit la γ-valérolactone par l'éthylate de sodium et qui conduit à l'acide divalonique $C^{10}H^{16}O^4$ (1). Mais un composé condensé à double fonction carboxyle serait susceptible de donner, par saponification partielle, des éthers acides. Or, malgré nos recherches faites dans ce sens, nous n'avons jamais pu réaliser l'obtention d'un éther de cette nature et nous devons admettre que nos éthers anhydropilocarpiques ne contiennent qu'un seul groupement carboxyle alcoyle.

Il ne nous reste donc qu'une seule interprétation qui tienne compte de tous les faits expérimentaux que nous avons constatés,

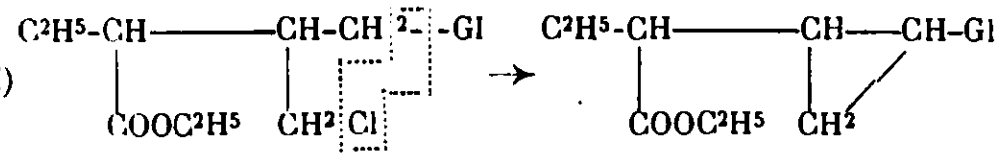
(1) Fittig et Rasch, *Ann.*, t. **250**, p. 126.

c'est de supposer que le départ du Cl de CH^2Cl se fait avec un H pris dans la même molécule, autre que celui du carbone voisin; avec un des hydrogènes des carbones β, par exemple, soit à gauche, soit à droite. On aurait de cette façon la formation d'un cycle triméthylénique selon les schémas suivants :

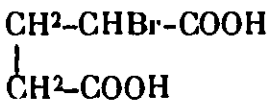
(VI)



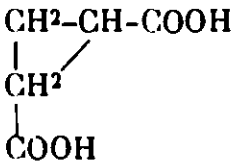
(VII)



Une réaction semblable a été d'ailleurs signalée par Perkin (1) pour l'acide α-bromoglutarique :



qui traité par C^2H^5ONa donne, avec un rendement de 47 0/0 l'acide triméthylène-dicarbonique :

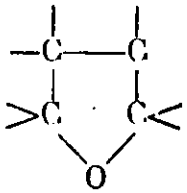


Les formules VI et VII pourraient convenir respectivement aux deux éthers et partant aux deux acides α et β-anhydropilocarpiques, sans que nous puissions encore fixer celle qui pourrait être assignée à chacun de ces deux isomères.

N° — 92. Nouvelle recherche dans la série de la pilocarpine. III. Isopilocarpinanile ou phénylisopilopyrrolidone, par MM. Max et Michel POLONOVSKI.

(28.7.1922.)

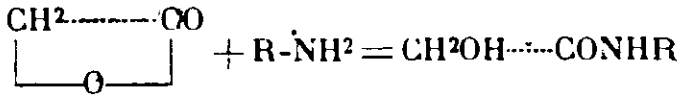
Nous avons vu que la pilocarpine réagit par son groupement lactonique pour donner les éthers γ chlorés, c'est encore par son cycle furanique :



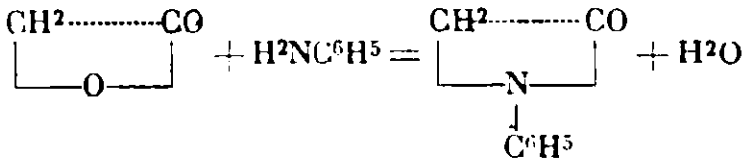
(1) *D. ch. G.*, 1902, p. 2100, voir aussi *C. Bl.*, 1921, p. 303.

qu'elle entre en réaction avec les amines aromatiques, pour former un noyau pyrrolidonique très stable.

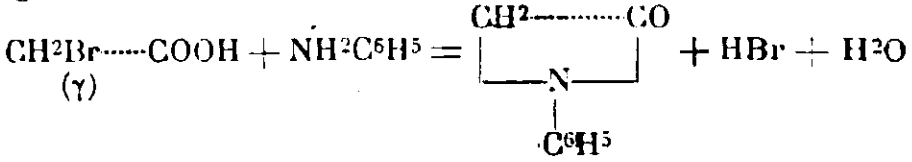
On sait que les γ lactones donnent avec NH^3 et les amines aliphatiques des amides-alcools suivant le schéma :



tandis qu'avec les amines aromatiques, on obtient des dérivés de γ pyrrolidone (1) :

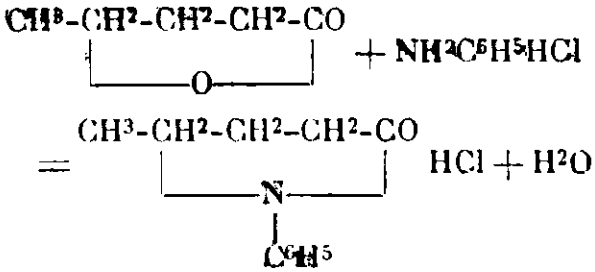


On peut obtenir ces mêmes pyrrolidones en partant des acides γ halogénés :



et quelquefois même cette voie est la seule qui conduise à la formation du noyau hétérocyclique.

Ainsi, la γ-valérolactone chauffée avec l'aniline seule ne provoque aucune condensation, la présence de HBr ou HCl est indispensable, soit comme acide libre, soit sous forme d'halogénate de l'arylamine :



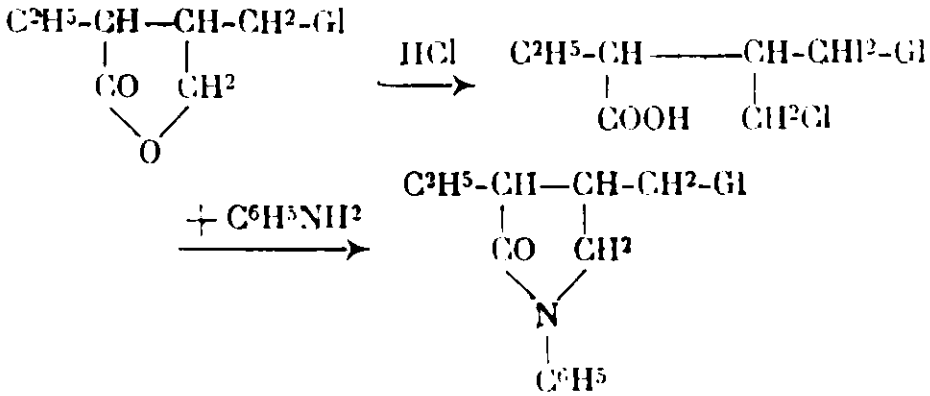
Il y a probablement ouverture de la lactone, formation intermédiaire d'acide halogéné $CH^3.CH^2.Cl.CH^2.CH^2.COOH$ qui se condense ensuite avec l'aniline.

La pilocarpine se comporte tout à fait de même. Chauffée en tube scellé pendant dix heures avec de l'alcool saturé de NH^3, elle s'isomérise, presque entièrement, en isopilocarpine, sans donner d'amide alcool.

La base chauffée à 210° avec l'aniline, ne réagit pas non plus, tandis que son chlorhydrate donne facilement à 210° le produit de

(1) Ernest et Meyer, *Ber.*, 1921, p. 210.

condensation pyrrolidonique :



Comme la chauffe à 210° isomérise la pilocarpine (1), on obtient évidemment ainsi un dérivé de l'isopilocarpine.

Préparation de l'isopilocarpinanile $C^{17}H^{21}N^3O^2$.

9 gr. de chlorhydrate de pilocarpine sont chauffés avec 6 gr. d'aniline pendant 40 minutes à la température de 205-210°. Le tout est ensuite versé dans l'eau froide et alcalinisé par un peu de NH^3 pour mettre en liberté l'excès d'aniline non attaquée. On chasse cette aniline par un courant de vapeur d'eau et on additionne ensuite la solution d'un grand excès de CO^3K^2. On extrait les bases au chloroforme.

L'isopilocarpine inaltérée est éliminée de la solution chloroformique par 2 ou 3 agitations avec une solution diluée de NaOH. Le chloroforme distillé, il reste une masse dure, colorée, très légèrement alcaline, donnant avec les acides minéraux des sels cristallisés à réaction acide.

La base est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther et la benzine, soluble dans l'alcool et l'acétone. Elle ne se dissout pas dans les alcalis, et même une longue ébullition avec la soude concentrée ne la décompose pas. Cette résistance à la saponification s'explique par la disparition de la liaison lactonique et son remplacement par la fonction lactame.

En présence de SO^4H^2 le bichromate de potasse provoque l'apparition d'une coloration violette intense, très fugace, qui disparait pour faire place à la teinte verte due au sel de chrome.

Le *nitrate* s'obtient par l'action de NO^3H dilué sur la base.

Le sel évaporé à siccité est cristallisé dans l'alcool ou dans l'acétone : lamelles incolores P. F. 162°, solubles dans l'eau, l'alcool et l'acétone.

0gr,5 dissous dans 20 cc. d'eau donnent une déviation de +1°,06 soit $\alpha_D = +21°,2$.

(1) Petit et Polonovski, *Bull. Soc. Chim.*, 1897.

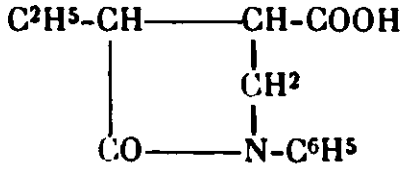
Le *chlorhydrate* $C^{17}H^{21}N^3O^2HCl + H^2O$ cristallise dans l'acétone : on obtient des prismes blancs hygroscopiques fondant à 135°.

C'est sur ce sel bien cristallisé que nous avons pratiqué nos dosages.

Analyse. — 0gr,114 de chlorhydrate desséché à 100°, ont demandé 8cc,4 de $AgNO^3$ décinormal; 0gr,311 de la même substance ont demandé 9cc,4; 0gr,2603 séché à 120° donnent 19cc,8 de N à 14° et 757mm; 0gr,2730 ont perdu à 13° 0,0127 H^2O; 0gr,2603 (desséché à 120°) ont donné CO^2, 0gr,616; H^2O, 0gr,173 — Calculé pour $C^{17}H^{21}N^3O^2HCl + H^2O$: H^2O, 0gr,00145; C 0/0, 64; H 0/0, 6,8; N 13,14; Cl 0/0, 10,5. — Trouvé H^2O, 0gr,0127; C 0/0, 638; H 0/0, 74; N 0/0, 13; Cl 0/0 10,58 et 10,7.

Nitroisopilocarpinanile.

Nous avions espéré que le composé anile de la pilocarpine donnerait, comme cette base elle-même, un dérivé nitré dans le noyau glyoxalinique, facilement décomposable par les alcalis, et qui nous conduirait à un dérivé pyrrolidonique de l'acide pilopique : acide éthyl-N-phényl-pyrrolidoue-carbonique :



Nous avons bien obtenu par le procédé de nitration, décrit dans notre note I, un produit nitré, mais le groupement NO^2 paraît être entré dans le noyau benzénique. C'est un corps jaune, amorphe qui, traité par les alcalis à chaud, dégage lentement des bases volatiles et conduit à un acide jaune également amorphe dont nous n'avons pas poursuivi l'étude.

N° 93. — Nouvelle recherche dans la série de la pilocarpine IV. Sur la métapilocarpine;

par **MM. Max** et **Michel POLONOVSKI.**

(28.7.1922.)

En 1905, Pinner signala, dans un court mémoire (1), une nouvelle modification de la pilocarpine, qu'il dénomma métapilocarpine. Son mode d'obtention était calqué sur la préparation du chlorhydrate d'isopilocarpine. Il suffisait de faire varier les conditions de température et de durée indiquées par MM. Petit et Polonovski dans l'isomérisation, par la chaleur, du chlorhydrate de pilocarpine pour obtenir le nouveau dérivé. Celui-ci se distingua des deux autres bases par son insolubilité dans le chloroforme et par la propriété de dégager de la méthylamine, — et de la méthylamine seulement, — sous l'influence des alcalis concentrés

(1) Pinner, *D. ch. G.*, 1905, p. 2051.

L'instabilité du noyau glyoxalinique en milieu alcalin à chaud est, on s'en souvient, de règle pour les sels quaternaires de la pilocarpine ou de son isomère; mais la rupture de l'imidazol se fait alors avec départ des deux azotes, sous forme d'alcoylamine.

En étudiant les produits qui se formèrent spontanément par la modification des éthers γ chlorés de la pilocarpine (1), nous avons été frappés de rencontrer ces deux mêmes caractères accouplés : insolubilité dans $CHCl^3$ et départ de NH^2CH^3 sous l'action de $Ba(OH)^2$. Nous avions émis pour ces corps l'hypothèse d'une formule de sel quaternaire; la similitude de propriétés entre nos composés et la métapilocarpine de Pinner nous a suggéré l'idée que ce dernier dérivé pouvait ne pas être un simple isomère stéréochimique de la pilocarpine, mais provenir d'une modification beaucoup plus profonde. C'est pour éclairer ce point que nous avons soumis la métapilocarpine à un nouvel examen.

Nous avons préparé ce corps en suivant exactement le mode opératoire indiqué par Pinner.

10 gr. de chlorhydrate de pilocarpine sont maintenus pendant 2 heures à 233-235°. Dès que la température dépasse 210° on constate un léger dégagement gazeux. Des bulles d'HCl s'échappent constamment pendant toute la durée de la chauffe. La masse en fusion, très claire au début, brunit fortement et présente à la fin de la réaction un aspect foncé à fluorescence verdâtre. Le tout est entièrement soluble dans l'eau. Mais, en examinant la solution de plus près, nous fûmes frappés de lui découvrir une réaction fortement acide. Jamais la préparation de l'isopilocarpine ne nous avait conduit à ce changement de réaction. Un dosage alcalimétrique de l'acidité nous a donné un résultat correspondant à un tiers environ de l'acide chlorhydrique libre. Pour 4/100 de molécule de chlorhydrate de pilocarpine, nous avons employé $12^{cc},5$ de NaOH normale. Or, le chlorhydrate de pilocarpine dont nous sommes partis était parfaitement neutre, le chlorhydrate d'isopilocarpine, qui se forme pendant la fusion, l'est également; il a donc fallu de toute évidence que le produit final de la réaction soit lui-même devenu acide. Ce phénomène ne s'explique que si un tiers environ de la pilocarpine primitive basique s'est transformé au cours de la chauffe en un produit neutre donnant avec HCl un sel à réaction acide. La métapilocarpine que l'on obtient ainsi doit donc posséder une réaction neutre. Nos déductions se sont trouvées pleinement confirmées par l'étude de ce dérivé.

Après addition de carbonate de potasse à la solution acide, telle

(1) MM. Polonovski, Note II, p. 1185.

qu'on l'obtient en jetant dans l'eau le produit de la fusion, nous avons éliminé toute l'isopilocarpine formée (environ 50 0/0) par des extractions répétées au $CHCl^3$, jusqu'à ce que ce dernier ne présentât plus de réaction sensiblement alcaline. Nous avons alors ajouté à la solution aqueuse un très grand excès de CO^3K^2 en poudre; la métapilocarpine se sépare sous forme d'une huile surnageante que l'on décante.

Nous avons lavé cette huile au $CHCl^3$ et nous l'avons reprise à l'alcool absolu, pour la séparer du CO^3K^2 entraîné. Pour éloigner les dernières traces de CO^3K^2, on chasse l'alcool, on reprend le résidu par un peu d'eau et on neutralise exactement par SO^4H^2 dilué; quelques gouttes suffisent. On évapore ensuite à siccité, et on reprend à l'alcool absolu, qui laisse de petites quantités de SO^4K^2. Après filtration, on ajoute un peu d'éther jusqu'à commencement de trouble, puis on laisse déposer et on filtre de nouveau. Ce filtrat évaporé abandonne un sirop légèrement coloré, qui, après dessiccation à l'étuve, prend l'aspect d'une masse dure, amorphe, hygroscopique.

D'une manière générale, nous ne pouvons que confirmer toutes les données décrites par Pinner. Mais nous devons, cependant, ajouter quelques propriétés nouvelles de la métapilocarpine qui n'ont pas été signalées par cet auteur et dont quelques-unes nous semblent, justement, d'une importance capitale pour la détermination de sa formule : la constitution chimique de ce nouveau dérivé nous parait en découler en effet.

La métapilocarpine est insoluble dans l'éther, la benzine et le chloroforme, très soluble, au contraire, dans l'alcool et l'acétone, miscible en toutes proportions avec l'eau dont elle ne peut être séparée qae par un très grand excès de CO^3K^2. Elle est *inactive à la lumière polarisée*.

La métapilocarpine, à l'inverse de la pilocarpine et de l'isopilocarpine, est un corps à *réaction absolument neutre* au tournesol, donnant avec les acides des sels incristallisables à réaction acide. Elle ne donne plus de sels avec les alcalis. En présence de phénophtaléine, quelques gouttes de NaOH normale suffisent déjà pour donner une coloration rouge persistante, ce en quoi la métapilocarpine diffère des acides anhydropilocarpiques, décrits précédemment et possédant un caractère acide nettement marqué.

Lorsqu'on la traite à chaud, par une solution de $Ba(OH)^2$ diluée, on la retrouve inaltérée, après précipitation de la baryte par CO^2. Un excès de $Ba(OH)^2$ à chaud la décompose très lentement en mettant en liberté de la méthylamine en petite quantité.

Éthérifiée par HCl et l'alcool, dans les mêmes conditions que la pilocarpine, la métapilocarpine donne un mélange, dont une partie seulement est soluble dans l'éther et présente les caractères d'un éther chloré basique donnant des sels incristallisables, et, par saponification, un acide également incristallisable; tous ces corps sont dépourvus de pouvoir rotatoire. La majeure partie reste en solution aqueuse d'où on la sépare par addition d'un grand excès de CO^3K^2, sous forme d'huile. Cette dernière renferme une grande proportion de Cl et se comporte comme un véritable sel quaternaire. Une troisième partie, également chlorée, est soluble dans $CHCl^3$. Ces 2 dernières fractions sont tout à fait analogues à celles que nous avons déjà rencontrées au cours de la transformation spontanée des éthers γ chlorés de la pilocarpine.

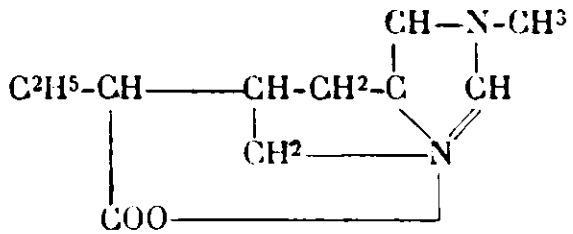
L'impossibilité d'obtenir des produits cristallisés a empêché une étude plus complète.

Toutes ces propriétés concordent pour nous indiquer nettement:

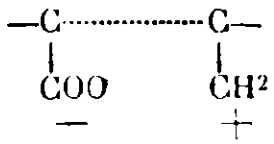
1° Que dans la métapilocarpine la fonction lactonique n'existe plus;

2° Que la fonction acide du carboxyle libéré est neutralisée soit par le voisinage du noyau alcalin de la glyoxaline, soit peut-être par une liaison bétaïnique $CO\text{-}O\text{—}\overset{\diagup\,|\,\diagdown}{N}\text{—}$;

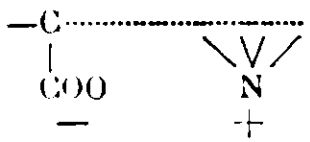
3° L'insolubilité complète de ces corps dans le chloroforme et l'éther, la forte solubilité dans l'eau et la particularité bien caractéristique de libérer une base volatile sous l'action des alcalis, nous incitent à adopter cette seconde hypothèse et à considérer la métapilocarpine comme une bétaïne :



En adoptant pour les lactones la notation :

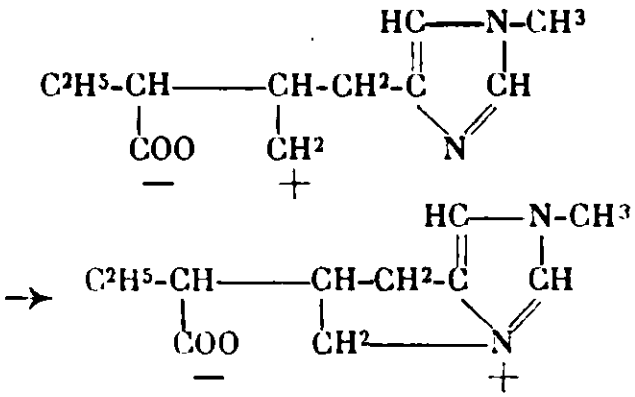


et pour les bétaïnes la notation correspondante (1) :



(1) Pfeiffer, *Ber.*, 1922, p. 1762.

la transformation de la pilocarpine en métapilocarpine sera représentée par le schéma :



N° 94. — Méthode de préparation des iodomercurates d'alcaloïdes à l'état cristallisé ; par MM. Maurice FRANÇOIS et Louis Gaston BLANC.

(28.7.1922.)

Dans des publications antérieures, l'un de nous, M. François, a décrit un certain nombre d'iodomercurates des amines obtenus à l'état cristallisé. C'est ainsi qu'ont été décrits deux iodomercurates et un chloroiodomercurate de monométhylamine (1), puis un iodomercurate et deux chloroiodomercurates d'aniline (2) et quatre iodomercurates de pyridine (3), avec intention de développer cette étude. Sur ses conseils et sous la direction de M. le professeur Tarbouriech, M. Burdinat a préparé à l'état cristallisé des iodomercurates et chloroiodomercurates de diméthylamine, de triméthylamine, de tétraméthylammonium et de diéthylamine (4). Enfin, tout récemment, MM. Jamieson et Wherry ont encore ajouté de nouveaux corps à cette liste (5).

Si l'on s'en tient aux bases qui peuvent être considérées comme fondamentales en raison de la simplicité de leur constitution et parce qu'elles servent de tête de chapitre à des groupes importants, la liste des iodomercurates de ces bases organiques obtenus à l'état cristallisé peut être établi ainsi :

Monométhylamine :

Iodomercurate.....	$CH^3.NH^2.HI.HgI^2$	(François)
Iodomercurate.....	$(CH^3.NH^2.HI)^2.HgI^2$	(François)
Chloroiodomercurate	$(CH^3.NH^2.HCl)^2.HgI^2$	(François)

(1) François, *C. R.*, 1905, t. **140**, p. 1697.
(2) François, *Thèse de Doctorat ès Sciences*, Paris, 1901.
(3) François, *C. R.*, 1905, t. **140**, p. 861.
(4) Burdinat, *These de doctorat en Pharmacie*, Montpellier, 1907.
(5) Jamieson et Wherry, *Am. chem. Soc.*, 1920, t. **12**, p. 136.

Diméthylamine :		
Iodomercurate	$(CH^3)^2NH.HI.HgI^2$	(Burdinat)
Chloroiodomercurate	$[(CH^3)^2.NH.HCl]^2.(CH^3)^2NH.HI.2HgI^2$	(Burdinat)
Triméthylamime :		
Iodomercurate	$(CH^3)^3N.HI.HgI^2$	(Burdinat)
Chloroiodomercurate	$[(CH^3)^3N.HCl]^2.HgI^2$	(Burdinat)
Chloroiodomercurate	$[(CH^3)^3N.HCl]^2.(CH^3)^3N.HCl.2HgI^2$	(Burdinat)
Tétraméthylammonium :		
Iodomercurate	$(CH^3)^4NI.HgI^2$	(Jamieson et Wherry)
Chloroiodomercurate	$[(CH^3)^4NCl]^2.HgI^2$	(Burdinat)
Monoéthylamine :		
Chloroiodomercurate	$(C^2H^5.NH^2.HCl)^2.HgI^2$	(Burdinat)
Diéthylamine :		
Iodomercurate	$(C^2H^5)^2NH.HI.HgI^2$	(Jamieson et Wherry)
Triéthylamiue :		
Iodomercurate		(Jamieson et Wherry)
Tétraéthylammonium :		
Iodomercurate	$(C^2H^5)^4NI.HgI^2$	(Jamieson et Wherry)
Auiline :		
Iodomercurate	$C^6H^5.NH^2.HI.HgI^2$	(François)
Chloroiodomercurate	$C^6H^5.NH^2.HCl.(C^6H^5.NH^2.HI)^2.HgI^2$	(François)
Chloroiodomercurate	$C^6H^5.NH^2.HCl.C^6H^5.NH^2.HI.HgI^2$	(François)
Pyridine :		
Iodomercurate	$(C^5H^5N.HI)^2.HgI^2$	(François)
Iodomercurate	$C^5H^5N.HI.HgI^2$	(François)
Iodomercurate	$(C^5H^5N.HI)^2.(HgI^2)^3$	(François)
Iodomercurate	$(C^5H^5N.HI).(HgI^2)^2$	(François)

La préparation de ces corps qui sont solubles, sinon dans l'eau, du moins dans les solutions des iodhydrates des bases correspondantes, ne présente aucune difficulté, si l'on sait tenir compte des règles qui régissent la décomposition du sulfate mercurique par l'eau et si l'on se reporte à l'étude que M. François a faite de la décomposition par l'eau des iodomercurates de potassium et d'ammonium (1).

Il ne semble pas non plus y avoir de difficulté à préparer à l'état cristallisé les iodomercurates des corps synthétiques complexes, comme l'hexaméthylène-tétramine, l'antipyrine, le pyramidon etc., et beaucoup de ces iodomercurates ont été décrits.

Au contraire, la difficulté devient très grande quand il s'agit

(1) *C. R.*, 1899, t. **128**, p. 1456 et t. **129**, p. 959.

d'obtenir à l'état cristallisé des iodomercurates d'alcaloïdes, corps qui sont d'une insolubilité remarquable. De nombreux chercheurs ont essayé, mais en vain, d'y parvenir. Tout au plus, en feuilletant les publications, trouve-t-on une fois ou deux la mention de quelques cristaux apparus sur des lames de microscope et pouvant être des iodomercurates. L'opinion reçue est que l'on ne peut pas préparer les iodomercurates des alcaloïdes à l'état cristallisé. Nous nous sommes cependant attachés avec ténacité à y parvenir et ce sont les résultats obtenus qui font l'objet de ce mémoire.

Tout le monde sait qu'on met en évidence la présence d'un corps appartenant au groupe des alcaloïdes au moyen d'un certain nombre de réactifs, dits réactifs généraux des alcaloïdes. Parmi ces réactifs figure l'iodomercurate de potassium, c'est-à-dire une solution d'iodure mercurique dans l'iodure de potassium pouvant être préparée par des recettes diverses et que l'on désigne sous les noms de réactif de Valser, de Mayer, de Tanret, etc. On fait agir ces réactifs sur des solutions d'alcaloïdes rendues légèrement acides par l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique et la présence de l'alcaloïde est dénoncée par l'apparition d'un précipité blanc ou blanc jaunâtre, toujours strictement amorphe.

L'état amorphe de ce précipité s'explique par l'insolubilité très grande des iodomercurates d'alcaloïdes ; car on doit toujours se souvenir que la première condition pour qu'un corps cristallise est de l'amener à l'état de dissolution.

Or, en pratiquant fréquemment les réactions des alcaloïdes, nous avons remarqué que l'addition d'une quantité notable d'acide chlorhydrique au précipité amorphe d'iodomercurate demeuré dans l'excès de réactif, produisait, si l'on chauffait, une dissolution du précipité, dissolution quelquefois suivie d'un dépôt de cristaux.

C'est là le point de départ de notre méthode de préparation des iodomercurates d'alcaloïdes à l'état cristallisé et l'on n'en entrevoit guère d'autre, car, en raison de la décomposition par l'eau des iodomercurates, il faut que l'apparition des cristaux se fasse en présence d'un excès de réactif iodomercurique, c'est-à-dire, en présence d'un excès d'iodure alcalin ou d'iodhydrate d'alcaloïde, produit soluble de la dissociation par l'eau.

Il peut d'ailleurs se faire que la dissolution due à l'acide chlorhydrique soit un phénomène assez complexe et que, sous l'influence de cet acide, il se forme de l'acide iodhydrique en abondance. C'est même très probable, en sorte que, en dernière analyse ce serait l'acide iodhydrique chaud qui serait le dissolvant et

l'iodomercurate d'alcaloïde. Le pouvoir dissolvant de l'acide s'exerce fortement à chaud, faiblement à froid. Si on laisse refroidir lentement la solution obtenue à chaud, l'iodomercurate d'alcaloïde a des chances de se déposer à l'état cristallisé pendant la chute de température.

Mais, pour appliquer ces notions, il serait peu logique de préparer un précipité amorphe par mélange d'une solution de sel d'alcaloïde et d'iodomercurate de potassium et de le redissoudre à chaud sans son eau-mère après addition d'acide chlorhydrique. On a tout intérêt à réaliser un mélange de solution d'iodomercurate de potassium, de solution de sel d'alcaloïde et d'acide chlorhydrique limpide à chaud. On le laisse ensuite refroidir dans des conditions de lenteur et d'immobilité favorables à la formation de cristaux. Enfin, évidemment, avant d'entreprendre une préparation, il faudra chercher quelles sont les dilutions qui donnent des mélanges limpides à chaud.

Donc, dans l'exposé d'une méthode générale, on devra envisager successivement : le choix de la dilution convenable, une préparation d'essai en petit, une préparation définitive en grand, la meilleure condition pour opérer un refroidissement lent, la façon de recueillir les cristaux et de les dessécher.

Méthode générale de préparation.

1° *Expérience préliminaire pour la recherche des dilutions donnant des mélanges limpides à chaud.* — L'insolubilité des iodomercurates variant avec chaque alcaloïde, il est indispensable de rechercher pour chaque cas la dilution qui donne avec le réactif iodomercurique un mélange limpide à chaud.

Le réactif iodomercurique ou iodomercurate de potassium employé pour nos expériences a pour composition :

Iodure mercurique.....	10 gr.
Iodure de potassium.....	7gr,50
Eau (quantité suffisante pour 100 cc.)	

C'est un réactif sans excès d'iodure de potassium que nous employons depuis de longues années.

On l'appellera pour l'exposé, solution mère d'iodomercurate.

La solution mère de l'alcaloïde aura pour composition :

Alcaloïde ou son sel.....	1 gr.
Acide chlorhydrique pur concentré....	20 cc.
Eau (quantité suffisante pour 100 cc.)	

On appellera 1re dilution de l'iodomercurate une solution conte-

nant moitié moins d'iodure mercurique que la solution mère, mais autant d'iodure de potassium, soit 5 gr. d'iodure mercurique et 7gr,50 d'iodure de potassium pour 100 cc., la 2e dilution contiendra 2gr,50 d'iodure mercurique et 7gr,50 d'iodure de potassium, etc.

On appellera 1re dilution de l'alcaloïde une solution contenant deux fois moins d'alcaloïde ou de son sel que la solution mère, mais autant d'acide chlorhydrique, c'est-à-dire 0gr,50 d'alcaloïde ou de son sel et 20 cc. d'acide chlorhydrique pour 100 cc. La 2e dilution contiendra 0gr,25 de l'alcaloïde ou de son sel et 20 cc. d'acide chlorhydrique, et ainsi de suite.

Pour rechercher la dilution donnant un mélange limpide, on verse dans un tube à essai 10 cc. de la solution mère de l'alcaloïde, dans un autre 10 cc. de la solution mère d'iodomercurate, on porte les deux tubes dans l'eau bouillante, et, lorsque les liquides ont pris la température du bain, on verse le contenu du second dans le premier.

Si le mélange des deux liquides chauds donne un précipité immédiat, on estime que la dilution convenable n'est pas atteinte et on essaie le mélange à chaud de la 1re dilution d'iodomercurate avec la 1re dilution d'alcaloïde. Si l'on n'obtient pas encore de limpidité à chaud, on passe à la dilution suivante et ainsi jusqu'à ce qu'on arrive à la limpidité parfaite pour une température voisine de 95°. On laisse refroidir pendant 24 heures le tube contenant le mélange limpide et on détermine par un examen microscopique s'il s'est déposé ou non des cristaux.

Disons ici que la cristallisation ne réussit pas à coup sûr. Ce serait trop beau. Ce qui y met obstacle, c'est une tendance fort gênante qu'ont les iodomercurates des alcaloïdes à se déposer de leurs eaux-mères chaudes sous forme de globules liquides, soit parce qu'ils sont réellement fusibles au-dessous de 95° et qu'ils se déposent sous forme de gouttelettes liquides prenant l'état solide pendant le refroidissement, soit parce qu'ils se déposent en entraînant certaines impuretés qui en abaissent le point de fusion réel assez pour qu'il devienne inférieur à 95°. Dans ce cas, trop fréquent, on obtient des dépôts qui, sous le microscope, apparaissent sous forme de globules transparents, en général lisses à la surface, solides à froid.

De toute façon, le mélange limpide à chaud du réactif et du sel d'alcaloïde a donné par refroidissement ou des globules ou des cristaux. S'il a donné des globules, on peut eutreprendre d'en empêcher la formation et d'obtenir des cristaux en modifiant la composition du liquide au sein duquel se produit le dépôt ; mais

c'est là une entreprise difficile. S'il a donné des cristaux, on devra préciser les conditions de formation de ces cristaux en faisant une préparation sur une quantité choisie intermédiaire entre les quantités employées dans l'expérience préliminaire et les quantités qui correspondront à une préparation en grand.

2° *Préparation en petit.* — Soit, par exemple, le cas de l'iodomercurate de pilocarpine.

Les deux dilutions qui donnent un mélange limpide vers 95° sont la 2e dilution de pilocarpine et la 2e dilution d'iodomercurate.

Ces deux dilutions ont respectivement pour composition :

Chlorhydrate de pilocarpine.....	0gr,25
Acide chlorhydrique concentré.....	20 cc.
Eau (quantité suffisante pour 100 cc.)	
Iodure mercurique	2gr,50
Iodure de potassium.....	7,50
Eau (quantité suffisante pour 100 cc.)	

Pour faire l'essai de préparation eu petit, on chauffera séparément au bain-marie, 100 cc. des deux solutions ci-dessus jusqu'à ce qu'elles aient pris la température maxima, voisine de 95°, la solution d'iodomercurate étant dans un ballon de 250 cc. On versera la solution d'alcaloïde dans la solution d'iodomercurate. Après avoir bien mélangé, on ajoutera 0gr,50 de sulfite de soude desséché et soumettra au refroidissement lent pendant 48 heures.

L'addition de sulfite est indispensable. Elle empêche le liquide riche en acide iodhydrique, aussi bien que les cristaux, d'être envahis par de l'iode libre qui les colorerait tout deux en brun.

Quant au refroidissement lent, il a aussi uue grande influence sur la grosseur des cristaux. On pourrait le réaliser au moyen de certains thermostats ou encore en plongeant le vase dans une très grosse masse d'eau portée primitivement à 95°. Nous l'avons réalisé en plongeant le vase dans une marmite norvégienne dont la paroi interne, constituée par un vase cylindrique en verre, peut admettre un ballon de trois litres. La température du liquide baisse lentement. C'est ainsi que si on y enferme un ballon contenant deux litres d'eau préalablement portée à 95°, la température de cette eau est encore de 45° après 24 heures, ce qui correspond à une chute moyenne de 2 degrés par heure.

3° *Préparation en grand.* — La préparation en petit ayant donné de bons résultats, c'est-à-dire des cristaux bien formés avec un rendement avantageux, on pourra passer à la préparation définitive en grand qui ne diffère de la préparation en petit que par le volume des solutions mises en œuvre. En général, nous employons

un litre de la solution d'iodomercurate à la dilution convenable placé dans un ballon à fond plat de deux litres et demi et un litre de la solution d'alcaloïde. Les deux solutions étant portées à 95°, on verse la seconde dans la première encore placée sur le bain-marie. On mélange, on ajoute 5 gr. de sulfite de soude anhydre, puis deux à trois cristaux provenant de la préparation en petit, bouche avec un tampon de coton et enferme dans la marmite autovégienne pour 48 heures.

Les rendements sont variables. Pour les quantités de liquide que nous venons d'indiquer, ils sont compris entre 2 gr. et 24 gr. Le rendement dépend évidemment de la quantité d'alcaloïde mise en œuvre et celle-ci est d'autant plus faible que l'iodomercurate est moins soluble.

4° *Récolte des cristaux.* — Les cristaux obtenus en présence d'acide sulfureux sont généralement d'un jaune de soufre très beau. Ils sont fréquemment en aiguilles longues et fragiles. On a évidemment intérêt à les recueillir intacts et à en conserver la couleur pendant la dessiccation. Le meilleur moyen de les conserver intacts consiste à fixer solidement sur le ballon où ils se sont formés, un bouchon de liège traversé par un tube de verre de 10 centimètres de longueur et de 15 millimètres de diamètre environ. D'autre part, on dispose dans un entonnoir de 60° d'angle et d'une contenance de 500 cc. au moins un grand filtre sans plis. Appuyant le doigt sur le tube de verre, on retourne le ballon sur l'entonnoir et le fixe dans cette position sur l'anneau incomplet d'un support universel. Les cristaux descendent par leur poids sur le filtre et sont suivis par le liquide.

Les iodomercurates étant des sels décomposables par l'eau, on ne peut et on ne doit laver les cristaux d'iodomercurate. On se contentera de les essorer avec soin. On déplie donc le filtre et l'étale sur des doubles de papier à filtrer que l'on renouvelle toutes les 15 minutes jusqu'à ce qu'ils ne se mouillent plus. On laisse alors sécher les cristaux à l'air libre, dans une atmosphère non souillée, pendant huit jours et parfait la dessiccation en les enfermant sous une cloche garnie de potasse pendant le même temps.

Ces précautions dans la dessiccation sont nécessaires si l'on veut conserver les iodomercurates avec leur couleur primitive. C'est qu'en effet, dans le cas présent, la dessiccation n'a pas pour but de faire perdre au sel de l'eau ou de l'alcool, mais l'acide chlorhydrique ou de l'acide iodhydrique contenus très abondamment dans le milieu liquide au sein duquel les cristaux se sont

déposés. Si ces acides ne sont pas complètement éliminés, non seulement les cristaux n'ont plus la composition qu'ils doivent avoir, mais ils ne se conservent pas. Ils brunissent par formation d'iode. La dessiccation dans une atmosphère riche en gaz sulfureux nous a donné de très mauvais résultats et nous tenons à le signaler.

Telle est, dans ce qu'elle a de général, la méthode que nous avons suivie, nous en écartant peu lorsque cela se montrait nécessaire. Nous n'y avons pas soumis tous les alcaloïdes et nous croyons qu'elle pourra permettre la préparation d'autres iodomercurates cristallisés que ceux que nous décrivons plus loin.

Nous devons cependant signaler que l'on pourrait obtenir des cristaux d'iodomercurates d'alcaloïdes par une autre méthode que nous n'avons pas utilisée. Les iodomercurates d'alcaloïdes sont généralement solubles dans l'alcool fort qui les dissout sans les décomposer et sont plus solubles dans ce dissolvant à chaud qu'à froid. Si donc, on prépare d'abord un iodomercurate d'alcaloïde amorphe, qu'on le lave et le sèche, puis en sature de l'alcool à 95° bouillant, la solution alcoolique filtrée chaude pourra déposer des cristaux par refroidissement; la solution alcoolique saturée froide pourra aussi en déposer par évaporation à froid. Toutefois, la pureté de cette seconde récolte devra être soupçonnée, toutes les impuretés contenues dans l'iodomercurate devant se déposer au cours de cette évaporation.

Ainsi, pour fixer les idées, si l'on part d'un iodomercurate de strychnine amorphe, lavé et séché, et qu'on en chauffe un excès avec de l'alcool à 95° sur un bain-marie pendant quinze minutes, on voit l'alcool se colorer en jaune. Si on filtre la solution jaune et soumet le filtrat à un refroidissement lent, on voit se déposer des cristaux qui sont bien de l'iodomercurate de strychnine. Si, après 24 heures, on décante l'eau-mère dans un cristallisoir qu'on place sous une cloche garnie d'acide sulfurique, on voit se déposer de nouveaux cristaux de même nature, plus gros, mais malheureusement très adhérents aux parois.

Résultats obtenus.

Notre but étant uniquement de démontrer la possibilité de préparer les iodomercurates des alcaloïdes à l'état cristallisé, nous n'avons pas cherché à fournir une liste très étendue de ces corps. Nous avons préparé les iodomercurates cristallisés de caféine, de théobromine, de quinine, de cinchonine, de morphine, de codéine,

de cocaïne, de strychnine, de pilocarpine et de spartéine, auxquels il faut joindre l'iodomercurate de la quinoléine, qui, comme la pyridine, présente des liens étroits avec une famille d'alcaloïdes.

Propriétés générales.

Les cristaux obtenus sont d'une grande netteté. Leurs dimensions varient de 2 à 15 millimètres et plus. Ils sont le plus souvent d'un jaune soufre avec variations allant du jaune très pâle au jaune orangé. Ils se conservent bien s'ils ont été desséchés suivant nos indications.

La manière dont ils se comportent vis-à-vis de l'eau est variable. Tandis que les iodomercurates de caféine et de théobromine, mis au contact de l'eau froide, rougissent immédiatement par une décomposition qui s'accompagne d'une formation d'iodure mercurique insoluble et d'iodhydrate de l'alcaloïde soluble, se comportant ainsi comme l'iodomercurate d'ammonium cristallisé, cette décomposition par l'eau devient tellement faible pour d'autres iodomercurates, comme celui de la quinine, qu'elle n'est plus manifeste. On observe tous les cas intermédiaires.

L'analyse de ces corps indique qu'ils ne contiennent pas de chlore dans leur molécule ; la méthode ne donne donc pas de chloro-iodomercurates. Elle indique encore que ces iodomercurates sont anhydres. Après dessiccation à froid dans l'air sec, dessiccation qui les laisse brillants et inaltérés, ils supportent une température de 100° et même de 135° dans un courant d'air sec sans perdre de leur poids et sans s'altérer. L'alcaloïde y existe sans modification. Dans nos analyses, nous nous sommes toujours astreints à isoler de nos corps l'alcaloïde et à le peser en nature, ce qui n'a pas été sans demander un gros travail ; nous avons toujours retrouvé l'alcaloïde avec toutes ses propriétés, même dans le cas de l'iodomercurate de cocaïne.

Ces iodomercurates résultent presque tous de la combinaison d'une molécule d'iodure mercurique avec une molécule de l'iodhydrate de l'alcaloïde. Cependant, nous en avons trouvé ayant une composition différente et rencontré finalement les quatre types suivants :

$$(HgI^2)^2.Alc.HI \qquad (HgI^2)^3.(Alc.HI)^2$$
$$HgI^2.Alc.HI \qquad HgI^2.(Alc.HI)^2$$

Ces iodomercurates ayant été préparés par une méthode assez voisine de celle que l'on emploie pour caractériser l'existence d'un alcaloïde, il est vraisemblable que les iodomercurates amorphes obtenus dans les réactions ont la même composition.

COMBINAISONS DOUBLES ET CRISTAUX MIXTES.

RACÉMIQUES ET PSEUDORACÉMIQUES

Conférences faites au Collège de France
(Laboratoire de M. le Professeur Ch. MOUREU).

Par M. Philippe LANDRIEU

La théorie des valences, qui a permis le merveilleux développement de la chimie organique, ne semble pas s'appliquer dans son élégante simplicité à la formation de tous les composés organiques et minéraux.

Bien qu'elle soit valable en particulier pour la presque totalité des combinaisons du carbone, on se trouve cependant devant quelques complications, quelques incertitudes, quand on veut l'appliquer à tous les composés organiques de l'azote et de l'oxygène.

Pour adapter la théorie aux faits de l'expérience, on est obligé de modifier le nombre des valences, et, suivant les besoins, de donner à l'azote 3 ou 5 valences et à l'oxygène 2 ou 4.

En chimie minérale l'application d'une théorie simple des valences est beaucoup moins facile encore.

Lorsqu'on se trouve en présence des composés oxygénés de l'azote on est amené à donner à l'azote 2, 3, 4 ou 5 valences, ou bien à faire varier le nombre de valences de l'oxygène.

Autant dire qu'il n'y a plus en pareil cas de théorie des valences et qu'on fixe arbitrairement, suivant les besoins, le nombre des liaisons qui unissent les atomes pour former une molécule dont la composition et le poids sont donnés par l'expérience.

Il y a enfin tout un vaste domaine où ne s'applique plus la théorie des valences, c'est celui des complexes, et bien qu'on réunisse

sous ce terme des corps aussi différents qu'un sel double comme l'astrakanite, et un complexe véritable comme un irido-trioxalate, on peut dire que, dans les deux cas, la théorie des valences n'est plus applicable.

Le besoin se fait sentir d'une théorie nouvelle et plus générale qui explique à la fois les faits conformes à l'ancienne, et ceux devant lesquels celle-ci est défaillante.

Une suite de recherches nous ayant amenés à étudier un certain nombre de complexes doubles formés par un sel, avec l'acide dont il est issu, nous avons pensé qu'il était intéressant, dans ce cas où la théorie des valences ne saurait s'appliquer, de nous rendre compte de la structure intime de ces combinaisons doubles et de la nature des liaisons qui entraînent des molécules *saturées* à se combiner en proportions moléculaires simples, pour donner des cristaux formant ce que l'on appelle une phase solide unique.

Il est bien entendu que dans cette étude des combinaisons moléculaires doubles nous réunissons ensemble les sels doubles et les sels acides, à cause de l'analogie de ces deux classes de composés et de l'identité des méthodes employées dans leur étude.

Nous y ajouterons aussi ce qu'on peut appeler les acides doubles dont la presque totalité nous est fournie, jusqu'ici du moins, par les acides racémiques.

Mais nous laissons de côté pour le moment les composés métalliques complexes, du genre de ceux étudiés par Werner. Ils forment un ensemble de corps ayant des caractères et des modes de formation spéciaux, qui doivent trouver eux aussi leur explication dans une théorie de la liaison des atomes et des molécules plus générale que celle des valences. Mais leur étude nous entraînerait bien au delà des limites que nous nous sommes assignées.

* * *

Avant d'en arriver aux hypothèses sur la structure intime des combinaisons moléculaires doubles, voyons rapidement quels sont sur ce point les faits qui sont appelés à leur servir de base.

L'existence des sels doubles et des sels acides complexes est connue depuis longtemps. Si le nombre des sels acides complexes est encore assez restreint, celui des sels doubles est au contraire considérable.

Pendant longtemps leur étude a été surtout analytique et

cristallographique. On ne se préoccupait guère de leur structure. Ce n'est que vers 1887 (1), après les études de B. Roozeboom sur les conditions de température, de pression, de concentration dans lesquelles les sels doubles se précipitent de leurs solutions, études où la règle des phases servait de fil conducteur, que l'on put affirmer que les sels doubles n'étaient pas formés d'un mélange, même très intime, de deux sels, mais qu'ils étaient de véritables individualités chimiques, homogènes jusque dans leurs parties les plus petites, en un mot qu'il fallait les considérer comme des phases solides uniques.

* * *

Presqu'au même moment se reposait sous un jour nouveau la question de l'Isomorphisme.

Les sels doubles que l'on considérait alors comme des individualités chimiques définies étaient formés de composants en proportion moléculaire simple. On pensait que c'était à cette proportion simple qu'ils devaient leurs caractères de composés définis se comportant dans les équilibres comme une phase unique ; mais on s'aperçut que certains composés appelés depuis longtemps isomorphes, ayant des caractères cristallins très voisins et possédant certaines analogies de constitution, pouvaient former, ensemble, des *Cristaux mixtes* où les deux composants se trouvaient en proportion quelconque.

Quelle était la nature de ces cristaux mixtes? S'ils étaient de simples mélanges, on aurait dû trouver, lorsqu'ils se formaient par précipitation, des eaux-mères de composition fixe pour des compositions variables des cristaux précipités, et lorsqu'ils se formaient par solidification de mélanges fondus, on aurait dû constater un point fixe d'eutexie.

Mais il en était autrement. Dans le premier cas, en particulier, on trouvait des cristaux de composition variable en équilibre avec des eaux-mères de composition donnée, mais *variant d'une manière continue*, il n'y avait donc pas mélange de cristaux, mais bien formation d'une phase solide unique.

M. Duhem (2), qui à ce moment publiait ses beaux travaux sur le potentiel thermodynamique, pensa que deux composés iso-

(1) B. Roozeboom, *Recueil Trav. Ch. Pays-Bas*, 1887, t. 6, p. 333; *Zeit. f. phys. Ch.*, 1888, t. 2, p. 513.

(2) Duhem, *Le potentiel thermodynamique et ses applications*, 1886.

morphes syncristalisables devaient avoir, ainsi que leurs solutions à concentrations égales, des potentiels thermodynamiques égaux. Il en conclut que de tels isomorphes pouvaient se remplacer en proportion quelconque, soit dans la solution, soit dans les cristaux précipités. Une certaine quantité du corps A pouvait arbitrairement être substituée au corps B, soit dans la phase solide, soit dans la phase liquide, sans que l'équilibre fut troublé.

On se trouverait ainsi en présence d'une sorte d'équilibre indifférent, aucune fonction définie ne liant la composition des cristaux mixtes à celle de la solution. Seules des circonstances accidentelles pouvaient déterminer la composition des solutions.

Bakhuis Roozeboom (1), dans un mémoire publié en 1891, émit un avis tout différent. Il admit que le potentiel thermodynamique des cristaux mixtes varie avec la composition de ceux-ci et que les solutions des corps qui les composent ont un potentiel thermodynamique différent à concentration égale, il en conclut que la composition des eaux-mères était fonction de la composition des cristaux mixtes. Et comme sa démonstration ne fait appel qu'à des connaissances mathématiques assez simples, nous pensons qu'il est intéressant de la reprendre ici à titre d'exemple.

Soit des cristaux mixtes composés de cristaux A et de cristaux B, en équilibre avec une solution de concentration C_1 en A et de C_2 en B.

Supposons que l'on prenne une masse de cet ensemble telle que les concentrations c_1 et c_2 correspondent à l'unité de poids (1 kgr. par exemple) d'eau.

Soit P le poids des cristaux mixtes dans cet ensemble. Il sera composé de Px de A et de $P(1-x)$ de B, x étant la proportion de A dans 1 kgr. de sel mixte.

Le potentiel thermodynamique de l'ensemble est la somme des potentiels thermodynamiques des 2 parties qui le composent, soit un poids P de cristaux mixtes et une quantité d'eau-mère renfermant l'unité de poids d'eau.

Le potentiel thermodynamique est pour les deux parties fonction de la température, de la pression et de la concentration des composants. On a donc :

$$\Phi = PF(t, p, x) + f(t, p, c_1 . c_2)$$

Supposons qu'une quantité dm_1 du corps A passe du précipité

(1) B. Roozeboom, *Zeit. f. phys. Ch.*, 1891, t. 8, p. 504.

dans la solution, c_2 restant constant. On a :

$$-dm_1 = dP$$

$$dc_1 = dm_1$$

$$dx = -\frac{dm_1}{P}x$$

$$d\Phi = F\,dP + P\frac{\delta F}{\delta x}dx + \frac{\delta f}{\delta c_1}dc_1$$

$$d\Phi = -F\,dm_1 - \frac{\delta F}{\delta x}x\,dm_1 + \frac{\delta f}{\delta c_1}dm_1$$

$$d\Phi = dm_1\left(-F - \frac{\delta F}{\delta x}x + \frac{\delta f}{\delta c_1}\right)$$

On trouverait de même pour le passage d'une quantité dm_2 du précipité dans la solution :

$$d\Phi = dm_2\left(-F + \frac{\delta F}{\delta x}(1-x) + \frac{\delta f}{\delta c_2}\right)$$

Pour qu'il y ait équilibre, il faut que le passage de dm_1 ou de dm_2 du précipité dans la solution se fasse sans que varie le potentiel. On doit donc avoir :

$$-F - \frac{\delta F}{\delta x}x + \frac{\delta f}{\delta c_1} = 0$$

$$-F + \frac{\delta F}{\delta x}(1-x) + \frac{\delta f}{\delta c_2} = 0$$

La pression et la température étant supposées fixes, on a 3 variables x, c_1 et c_2. On a deux équations, donc si on donne x, c'est-à-dire la quantité du corps A qui se trouve dans l'unité de poids des cristaux mixtes (ce qui définit leur composition) c_1 et c_2, c'est-a-dire les concentrations de A et de B dans la solution, sont définies.

Le raisonnement de B. Roozeboom conduit à des résultats conformes à l'expérience.

Restait maintenant à définir l'état dans lequel se trouvaient, l'un par rapport à l'autre, les corps composant les cristaux mixtes.

Bakhuis Roozeboom les définit assez heureusement en reprenant une expression qui avait déjà été employée par Vant'hoff et par Retgers, il les appela des solutions solides.

Ce mot indiquait bien que les cristaux mixtes formaient une phase unique comme une dissolution ordinaire. Il avait en outre le grand avantage de réserver entièrement la question de savoir si

les deux corps qui composaient la solution solide avaient ou n'avaient pas entre eux de liaisons de nature chimique.

Disons cependant que ce mot de solution solide conduirait à des erreurs si on voulait pousser trop loin l'analogie des cristaux mixtes et des solutions ordinaires.

En effet, les cristaux mixtes ne se forment qu'avec des corps qui ont entre eux des relations d'un certain ordre ; dans le cas le plus général leurs formes cristallines présentent entre elles d'étroites analogies, d'où le nom d'isomorphes. Souvent leurs formules de composition sont analogues, et les corps qui les forment appartiennent aux mêmes groupes verticaux de la classification périodique.

Enfin si certains composés isomorphes ne présentent point entre eux, dans leurs formules de constitution ou dans les corps qui les composent, de semblables analogies, nous verrons que leur isomorphisme s'explique néanmoins par d'étroites relations dans les dispositions électroniques des atomes qui les composent.

Or, nous ne trouvons rien de semblable dans les solutions liquides ordinaires.

* * *

Nous voici arrivés devant les deux grands groupes entre lesquels se partagent les complexes solides formés de deux molécules différentes. D'une part, les combinaisons doubles et, d'autre part, les cristaux mixtes formés de 2 corps isomorphes.

Pour répartir les composés moléculaires entre ces deux groupes les études cristallographiques, les analyses chimiques, ne sont plus suffisantes. Ce sont les courbes des solubilités ou des températures de solidification qui seules permettent de décider à quel groupe appartiennent les espèces étudiées.

Nous ne nous étendrons pas sur la forme de ces courbes et sur les méthodes employées pour les tracer. Disons seulement qu'elles permettent généralement, à la première inspection, d'affirmer si l'on est en présence de combinaisons doubles ou de cristaux mixtes.

* * *

Dès que fut bien établie la division entre les combinaisons doubles et les cristaux mixtes, se posa la question des relations qui pouvaient exister entre ces deux genres de composés.

Il y avait eu bien souvent, il y a même encore, des confusions entre eux. On a décrit comme sels doubles des cristaux mixtes, et

réciproquement on a appelé par erreur corps isomorphes des corps qui ne donnaient que des combinaisons doubles.

M. Mallard (1) pensait qu'entre les cristaux mixtes, formés de composés isomorphes, et les combinaisons doubles il y avait une série de transitions, et que les sels doubles n'étaient qu'un cas particulier des cristaux mixtes.

Par une sorte de réaction contre la confusion qui régnait alors, Retgers crut pouvoir affirmer d'une façon définitive (2) que les deux types de composés étaient absolument distincts et que *cristaux mixtes et combinaison double s'excluaient réciproquement.*

Dans la série ininterrompue de travaux qu'il publia de 1885 à 1896, une partie était consacrée à démontrer que dans tous les cas où l'on avait prétendu que deux corps donnaient à la fois des cristaux mixtes et une combinaison double, il y avait, ou erreur d'expérience, ou mauvaise interprétation des faits (3).

C'est ainsi qu'il montra que les sulfates de K et de NH^4 isomorphes ne donnaient pas, comme on le croyait, de sels doubles, mais une série continue de cristaux mixtes, de même que les chromates de K et de NH^4. Les phosphates et sulfates de lithium et de sodium ne donnent pas de sels doubles, mais une série de cristaux mixtes.

Les sulfites d'argent et de sodium, qu'on avait classés comme composés isomorphes donnant des sels doubles, ne donnent pas de combinaison moléculaire, mais une série de cristaux mixtes.

Dans les sulfates isomorphes de la série magnésienne donnant des cristaux mixtes, il n'y a pas de sels doubles. On est en présence de cristaux mixtes pouvant exister en toutes proportions, comme dans le cas de $SO^4Co,7Aq$, $SO^4Fe,7Aq$ et de $SO^4Zn,7Aq$, $SO^4Mg,7Aq$, ou bien de séries interrompues avec isodimorphisme, comme dans les cas de $SO^4Fe,7Aq$ monoclinique avec $SO^4Mg,7Aq$ orthorhombique et de $SO^4Fe,7Aq$ monoclinique $SO^4Cu,5Aq$ triclinique.

Enfin Retgers montra que dans la série des métaux alcalins il y a deux groupes formés d'une part par K, NH^4, Rb, Cs, Tl, et d'autre part, par Na, Li, Ag. Les sels des métaux d'un même groupe sont isomorphes, ils donnent entre eux des cristaux mixtes, et ne donnent pas de sels doubles ; les sels doubles se produisant seulement entre les sels de groupes différents.

(1) Mallard, *Bull. Soc. min.*, 1881, t. 4, p. 100.
(2) Retgers, *Zeit. f. phys. Ch.*, 1895, t. 16, p. 577.
(3) Retgers, *Zeit. f. phys. Ch. passim*, t. 3, à 20.

Ajoutons que Retgers, considérant déjà les sels acides comme des combinaisons doubles d'acide et de sels neutres, croyait pouvoir affirmer que l'hydrogène n'était isomorphe avec aucun autre métal, affirmation qui est conforme à la place toute spéciale que l'hydrogène occupe aujourd'hui dans la classification périodique.

La règle de Retgers donna lieu à un grand nombre de travaux ayant pour but soit de la confirmer, soit de l'infirmer.

En 1905, Borchet (1) étudiant un certain nombre de corps qui avaient été donnés par divers auteurs, et en particulier par Hollmann, comme capables de fournir à la fois des cristaux mixtes et des combinaisons doubles, semble avoir réussi à démontrer que la plupart des prétendues combinaisons doubles envisagées faisaient partie d'une série continue de cristaux mixtes.

Il apparaît aujourd'hui que la règle de Retgers est une règle de tendance, qu'elle souffre peut-être des exceptions, mais qu'en tout cas, il faut la modifier en y introduisant la notion de température de transformation, et que si, au-dessus d'une certaine température, certains composés peuvent donner une série de cristaux mixtes, ils peuvent à une autre température donner des combinaisons doubles.

* * *

Il est assez curieux de constater qu'alors qu'on se servait abondamment des courbes de fusion et de solubilité des mélanges pour caractériser les sels doubles ou les cristaux mixtes, très peu de chercheurs eurent recours aux déterminations calorimétriques.

On avait bien déterminé la chaleur de formation d'un nombre assez important de sels doubles à partir des corps cristallisés purs, mais de recherches sur les variations d'énergie qui correspondent à la formation des cristaux mixtes, il n'en a été faites qu'un très petit nombre.

Les seules à noter sont celles de E. Sommerfeld (2), qui opérait au moyen d'une technique, peut-être un peu compliquée, mais susceptible de donner de bons résultats.

Il dissolvait dans 2 calorimètres semblables, d'une part, un certain poids de cristaux mixtes, d'autre part un poids égal d'un mélange de cristaux purs ayant même composition que le cristal mixte. Il mesurait, au moyen de soudures placées dans les 2 calorimètres, la différence des températures après dissolution. Comme

(1) Borchet, *Zeit. f. phys. Ch.*, 1905, t. 50, p. 618.
(2) E. Sommerfeld, *Zeit. f. phys. Ch.*, t. 38, p. 754.

il pouvait compter avoir le même état final en dissolution, la différence des températures permettait de mesurer la chaleur de formation du cristal mixte à partir des corps purs cristallisés.

Sommerfeld a ainsi étudié la chaleur de formation des cristaux mixtes de :

Perchlorate de K, permanganate de K.

Sulfate de K, sulfate de NH^4.

Sulfate ferreux, sulfate de cadmium.

Les résultats de Sommerfeld indiquent nettement que les chaleurs de formation des cristaux mixtes sont très faibles.

Dans le premier cas, perchlorate, permanganate de K, il trouve une chaleur nulle.

Dans le second (SO^4NH^4,SO^4K), il trouve une chaleur faible mais variant suivant la composition du cristal, conformément à ce que l'on observe dans les solutions liquides diluées.

Dans le 3e, où l'on se trouve en présence d'un cas d'isodimorphisme, il semble que la chaleur de dilution d'un corps dans l'autre pour former les 2 espèces de cristaux mixtes est négative. Elle est en tout cas très faible et varie peu avec cette dilution.

Les mesures de Sommerfeldt n'ont malheureusement pas été confirmées par d'autres travaux.

Ce que nous devons en retenir c'est que les chaleurs de formation des cristaux mixtes sont très voisines de zéro, ce qui les différencie de celle des sels doubles qui, à l'état cristallisé, se forment d'ordinaire avec des quantités de chaleur qui ne sont pas très élevées, mais qui sont cependant nettement mesurables.

* * *

Essayons de nous rendre compte maintenant de la constitution intime des deux types de composés formés de deux molécules saturées : les combinaisons doubles et les cristaux mixtes.

Et d'abord faisons remarquer qu'à l'heure actuelle nous les connaissons l'un et l'autre à l'état cristallisé; occupons-nous d'abord des combinaisons doubles.

Leur existence en solution et à l'état fondu est possible. Il doit en quelque sorte se préparer à l'état liquide ce qui existera à l'état cristallisé. Les travaux de MM. Urbain et Cornec (1) le démontrent, mais on peut dire qu'en tout cas, il faut des méthodes très sensibles pour révéler la présence do combinaisons doubles en solution, le degré de leur dissociation est très grand.

(1) Urbain et Cornec, *Bull. Soc. chim.*, 1919, t. 25, p. 131.

Nernst (1), il y a longtemps déjà, considérait que beaucoup de combinaisons doubles n'existent qu'à l'état cristallin. Et il indiquait qu'on devait classer les composés moléculaires en deux parties, ceux dont l'état d'association dans l'état liquide ou gazeux est sûrement démontré, et ceux qui n'existent qu'à l'état solide.

« Dans le premier cas, dit-il, nous sommes obligés d'admettre « une action de valence, sans quoi le mouvement thermique amè- « nerait la séparation des molécules.

« Dans le second cas, poursuit Nernst, il est possible qu'il ne « s'agisse seulement *que de réseaux cristallins. On arriverait* « *ainsi à des combinaisons se pliant à la loi des proportions,* « *mais où les actions de valence n'ont pas à intervenir.* »

C'est, à notre avis, dans la voie indiquée par Nernst, que l'on doit chercher les raisons de la formation des composés doubles cristallisés.

Dans une première approximation, on pourrait supposer que les molécules se répartissent suivant un ordre donné aux nœuds du réseau cristallin.

Mais alors on peut se demander de quelle nature seraient les attractions qui joueraient pour amener les molécules à cet état d'ordre et d'équilibre. Ces attractions seraient d'ordre moléculaire, c'est-à-dire faibles.

Ce sont les connaissances récentes sur la constitution des cristaux qui nous indiquent la nature des attractions qui s'exercent à l'intérieur d'un cristal.

Nous rappellerons ici les résultats des travaux qui ont jeté, depuis une dizaine d'années, une lumière toute nouvelle sur l'état de la matière à l'état cristallisé. En étudiant la diffraction des rayons X par les cristaux, un certain nombre de chercheurs, parmi lesquels il faut citer en premier lieu W. L. Bragg et son fils, Van Laue, Vegard, de Broglie, etc., sont arrivés aux conclusions suivantes : La matière cristallisée présente la structure réticulaire. Dans les composés électriquement dissociables, aux nœuds du réseau se trouvent, *non pas les molécules, mais les ions*. Ainsi, dans un cristal de chlorure de sodium, ce ne sont pas des molécules de NaCl qui occupent les nœuds des réseaux, mais les ions Na^+ et Cl^- chargés également et de signe contraire.

On sait ainsi que l'ion Na^+ dans le chlorure de sodium cristallisé est entouré de 6 ions Cl^-, et que l'ion Cl^- est entouré de 6 ions Na^+. C'est l'attraction électrostatique qui maintient dans

(1) Nernst, *Chimie générale*, t. 1, p. 328.

cet ordre et dans cet équilibre les ions de signes contraires dans leurs positions respectives.

Mais si au lieu de 2 sortes d'ions, nous en avons 3 ou 4, comme dans le cas des composés doubles ayant ou n'ayant pas un ion commun, on est conduit à penser que les attractions entre les ions négatifs et positifs agissent comme dans le cas d'un sel pur. Mais des actions nouvelles provenant de différences dans les masses ou les volumes des ions de même signe, ou de différences dans la configuration extérieure de ces ions, entreront en jeu, et l'équilibre entre les attractions de trois ou quatre ions différents s'obtiendra en ce cas par un arrangement comportant une répartition périodique des différents ions aux nœuds cristallins.

Cette répartition périodique, cet ordre en quelque sorte alternant des ions constituant le cristal, explique très facilement que le sel double apparaisse comme formé de deux sels en proportions moléculaires simples.

On comprend bien ainsi la formation des combinaisons doubles dans le cas où l'on a affaire à des composés électriquement dissociables. La dissociation crée les attractions électrostatiques et, comme nous l'avons dit, l'équilibre s'établit par la répartition suivant un certain ordre périodique des ions différents aux nœuds d'un réseau.

C'est donc entre des sels ou bien entre des sels et des acides que doivent surtout se former les combinaisons doubles. On connaît, en effet, la merveilleuse richesse des sels doubles ou des sels acides et suracides.

Mais lorsqu'on est en présence de composés non dissociables, de molécules organiques par exemple où tous les atomes sont reliés entre eux par des valences, peut-il exister des combinaisons doubles?

En réalité nous connaissons à l'heure actuelle d'une façon encore assez obscure l'état dans lequel se trouvent à l'état cristallin les composés non dissociables de la chimie organique.

Il est probable que ce sont les molécules tout entières qui occupent les nœuds des réseaux.

S'il en est ainsi, quelle est la nature des attractions qui maintiennent ces molécules en équilibre dans l'ordre réticulé? Il existe certainement des attractions sans lesquelles on ne comprendrait pas la formation d'un réseau cristallin; mais entre molécules ces attractions sont évidemment faibles. Les molécules dans leur ensemble étant électriquement neutres, les attractions ne peuvent s'exercer qu'entre des portions de surface.

La faiblesse de ces attractions est d'ailleurs révélée chez les corps organiques non dissociables par la consistance généralement molle de leurs cristaux comparée à la consistance plus ferme des cristaux d'électrolytes (sels ou acides).

On est conduit à penser que ces attractions capables tout au plus de former un réseau cristallin peu consistant avec des molécules d'une seule sorte seraient insuffisantes pour le former avec des molécules de deux sortes, et l'on est porté à conclure que les véritables combinaisons doubles doivent se rencontrer rarement chez les non électrolytes.

On peut admettre toutefois que, dans un certain nombre de cas, l'état cristallisé ayant un pouvoir maximum de dissociation, il se forme dans cet état avec certains corps organiques des ions qui ne se forment pas en solution.

On aurait alors dans le réseau cristallin une répartition des molécules s'approchant de ce que l'on a constaté chez les véritables électrolytes. On aurait en particulier une possibilité de formation de combinaisons doubles.

C'est ainsi que s'expliquerait l'existence de complexes tels que les picrates d'anthracène et de phénanthrène étudiés par Behrend (1), les combinaisons de trinitrobenzène et de toluidine, xylidine, etc., décrits par MM. Nœlting et Sommerhof (2), celles de phénol et d'aniline, de phénol et de camphre de M. Léger (3). Mais, nous le répétons, ces combinaisons doubles de non électrolytes semblent encore peu nombreuses, tandis que les composés dissociables donnent abondamment des combinaisons doubles.

En un mot, les combinaisons doubles semblent pleinement faire partie de ce que M. Lepape (4) appelait, dans la belle conférence qu'il a faite ici même, la *Chimie des électrolytes*.

* * *

Il semble au contraire que les cristaux mixtes peuvent être formés aussi bien par les électrolytes que par les non électrolytes.

Nous avons déjà dit un mot tout à l'heure des cristaux mixtes donnés par les sels. En chimie organique on connaît aussi une

(1) R. Behrend, *Zeit. f. phys. Ch.*, 1892, t. 10, p. 265; 1894, t. 15, p. 18.

(2) Nœlting et Sommerhof, *D. ch. G.*, 1906, t. 39, p. 76.

(3) Léger, *Bull. Soc. chim.*, 1890, t. 4, p. 725.

(4) Lepape, La discontinuité et l'unité de la matière. Conférences faites au Collège de France (Laboratoire de M. le professeur Moureu), *Bull. Soc. chim.*, 1922, t. 32, p. 1.

grande quantité de non électrolytes syncristallisables donnant des cristaux mixtes, soit en toutes proportions, soit en proportions variant d'une façon continue entre certaines limites.

Sans en dresser ici la nomenclature, nous pouvons citer comme exemple les cristaux mixtes obtenus par M. Pascal (1) avec le dibenzyle et le stilbène, la benzylaniline et l'azobenzène, le phénanthrène et l'anthracène, le naphtol et la naphtaline, le carbazol et l'anthracène, le chrysène et l'acridine, etc., etc.

Quelle est donc la structure intime de ces cristaux mixtes comparée avec celle des combinaisons doubles cristallisées?

Nous voyons d'abord que les corps syncristallisables donnant des cristaux mixtes paraissent avoir entre eux un certain nombre d'analogies.

Certes, les combinaisons moléculaires doubles, en particulier les sels doubles ou les sels acides, se produisent avec des composés qui présentent quelques ressemblances, — un ion commun par exemple, — mais les ressemblances sont beaucoup plus grandes encore entre les corps qui donnent des sels mixtes. Et l'étude des cristaux mixtes nous indique en outre que ces ressemblances, que ces analogies ont leur origine dans la constitution intime des molécules, des ions et même des atomes qui les composent.

Les corps syncristallisables ont généralement des paramètres cristallins voisins. De là le nom d'isomorphes qui leur fut primitivement donné.

Les questions de place dans la classification périodique jouent dans la syncristallisation un rôle capital.

Par exemple on obtient des cristaux mixtes de chromates et de sulfates, de permanganate et de perchlorates; les sulfates de la série magnésienne sont un autre exemple de ce fait.

Dans les composés organiques l'analogie dans les formules développées entraine souvent la formation de cristaux mixtes. Par exetnple l'anthracène $C^6H^4\langle{}^{CH}_{CH}\rangle C^6H^4$ et le phénanthrène $C^6H^4\langle{}^{CH=CH}_{\qquad}\rangle C^6H^4$ sont syncristallisables en toute proportion; il en est de même pour le benzène-azo-benzène $C^6H^5\text{-}Az{=}Az\text{-}C^6H^5$ et le dibenzyle $C^6H^5.CH^2\text{-}CH^2.C^6H^5$.

On voit que dans ces composés les mêmes noyaux disposés symétriquement sont reliés par des chaînes de même poids moléculaires $=CH\text{-}CH=$, $CH=CH$, $Az=Az$, $CH^2\text{-}CH^2$.

(1) Pascal, *Bull. Soc. chim.*, 1921, t. 29, p. 644.

L'analogie peut être poussée moins loin et l'isomorphisme peut persister néanmoins. Souvent en ce cas l'isomorphisme complet disparaît pour faire place à l'isodimorphisme, comme l'ont montré récemment les travaux de M. Pascal sur la formation des cristaux mixtes dans les systèmes phénanthrène $\begin{array}{c} C^6H^4—C^6H^4 \\ | \quad\quad | \\ CH=CH \end{array}$ et chrysène $\begin{array}{c} C^6H^4—C^{10}H^6 \\ | \quad\quad | \\ CH=CH \end{array}$.

Enfin certains composés sont isomorphes, bien qu'à première vue, d'après leurs formules et les atomes qui les composent, ils ne paraissent pas présenter d'analogies dans leur structure. Tels sont le MgO et le NaF, ou bien le nitrate de soude NO^3Na et le carbonate de chaux CO^3Ca.

Bien que l'on n'ait pas étudié jusqu'à présent la possibilité de formation de cristaux mixtes entre NaF et MgO, ni entre CO^3Ca et NO^3Na (cristaux mixtes qui doivent se former difficilement à cause des différences de solubilité dans les conditions ordinaires), néanmoins les très grandes analogies cristallines permettent de les considérer respectivement comme des isomorphes, du moins dans le sens ancien que l'on donnait à ce mot, et d'affirmer que leur structure intime est analogue.

Si l'on s'en remet à l'ancienne théorie des valences, on voit que l'on ne peut expliquer cette analogie de structure. On a, en effet, pour le premier groupe de deux corps les formules Na-F et Mg=O, pour le deuxième $O=C<^{O}_{O}>Ca$ et $N\begin{array}{l}/\!\!/O \\ —O\text{-}Na \\ \backslash\!\!\backslash O\end{array}$ formules développées qui n'ont aucune similitude.

Nous voyons que là encore la théorie des valences est en défaut, elle n'explique nullement ce cas d'isomorphisme.

Pour l'expliquer, il faut serrer de plus près l'étude des constitutions moléculaires et atomiques.

Les données actuelles sur la constitution de l'atome vont nous permettre de nous faire une idée des origines de l'analogie structurale de ces composés isomorphes.

Nous savons qu'actuellement deux types ont été donnés pour la constitution de l'atome, celui de Bohr, qui satisfait plutôt les physiciens, et celui de Lewis-Langmuir, qui semble mieux expliquer les phénomènes d'ordre chimique.

Nous nous servirons de ce second type, tout en sachant bien que nous avons recours à une hypothèse transitoire, expliquant momentanément un certain nombre de faits et qui sera, dans

l'avenir, remplacée très certainement par une autre hypothèse donnant de ces faits une explication plus simple et plus complète.

Mais nous croyons devoir faire remarquer que cette représentation grossière et encore insuffisante de la réalité, est néanmoins un grand progrès sur la théorie des valences, et que nous sommes sur une voie qui nous permettra d'arriver à des notions expliquant en même temps tout ce que cette théorie expliquait, et tout ce que, dans son insuffisance, elle laissait jusqu'ici de côté.

Quel que soit le type d'atome adopté, on est conduit à la notion de 2 sortes de liaisons pouvant réunir les atomes.

Dans un premier cas, les atomes, par cession d'électrons, tendent à réaliser la disposition du gaz rare le plus voisin dans la classification périodique ; il se forme ainsi par cession d'électrons des ions ayant des charges égales et de signe contraire. Entre ces ions s'exerce une attraction électrostatique. On a ainsi des électrolytes.

La deuxième sorte de liaison est différente.

Pour Langmuir, par exemple, les électrons de la couche superficielle de deux ou de plusieurs atomes tendraient à se disposer en *octets* et en groupe d'*octets*, c'est-à-dire à occuper les sommets d'un cube (plus ou moins déformé), ces octets se reliant entre eux par un *couple commun de deux électrons*.

Langmuir appelle covalence ces liaisons qui seraient dues à un couple d'électrons reliant les atomes entre eux.

Les groupements atomiques reliés par des covalences ne sont pas ionisables, ils sont intimement unis. Les molécules non électriquement dissociables de la chimie organique et les ions tels que SO^{4--}, NO^{3-} sont formés d'atomes reliés par des covalences.

Revenons maintenant aux sels isomorphes dont nous avons parlé plus haut, NaF et MgO, d'une part, CO^3Ca et NO^3Na d'autre part. Occupons-nous d'abord de NaF et de MgO.

Nous pouvons nous rendre compte que dans le premier sel, le passage d'un électron du sodium au fluor amène la formation de deux ions ayant même configuration extérieure que le Néon. Il en est de même dans le cas de MgO par passage non plus d'un seul, mais de deux électrons du magnésium à l'oxygène.

On a donc dans les 2 cas des ions ayant même configuration extérieure que le Néon, et retenus par attraction électrostatique. Dans le cas de MgO, l'attraction est 2 fois plus forte que dans le cas de NaF (ce qui explique la dureté, l'insolubilité, le haut point de fusion de MgO).

Néanmoins, l'identité des ions négatifs et positifs composant ces 2 sels est assez grande pour expliquer leur isomorphisme, isomorphisme qu'on n'aurait jamais pu expliquer par les anciennes théories.

L'isomorphisme de NO^3Na et de CO^3Ca, où les ions négatifs sont moins simples, s'explique aussi par les analogies de constitution de ceux-ci.

Langmuir (1) a donné une formule qui permet de calculer le nombre p de covalences reliant les atomes, lorsque l'on connaît le nombre n de ces atomes et celui des électrons disponibles e. On a $p = \frac{8n - e}{2}$.

Dans le cas de $\overline{CO^3}$ et $\overline{NO^3}$, on a pour les 2 ions négatifs 4 atomes et 24 électrons disponibles. On aura donc 4 covalences. Le nombre d'atomes et de covalences étant le même, la configuration extérieure présentera les plus grandes analogies, et c'est ainsi que s'explique l'isomorphisme de deux sels si dissemblables.

Langmuir a donné à ces molécules ayant la même configuration atomique et électronique le nom d'*isostères*.

Et l'on est en droit de penser que l'isostérie, plus ou moins complète, est à la base de l'isomorphie et de la syncristallisation.

Les cristaux mixtes se formeraient donc avec des corps qui, dans leurs molécules ou dans leurs ions, présentent de grandes analogies, et c'est la possibilité pour un ion ou pour une molécule de remplacer dans le réseau cristallin un ion ou une molécule du corps avec lequel il est syncristallisable qui explique la formation des cristaux mixtes.

L'analogie entre les deux édifices, leur isostérie plus ou moins complète, permet ce remplacement sans que soient modifiées les attractions réciproques qui maintiennent en équilibre les différentes pièces du réseau cristallin. On comprend ainsi que ce remplacement corresponde à de faibles modifications de l'énergie du cristal, puisque les attractions réciproques ne sont plus remises en question, pour ainsi dire, comme dans la formation des combinaisons doubles. De là la très faible quantité de chaleur correspondant à la formation des cristaux mixtes, ainsi qu'il ressort des déterminations malheureusement trop peu nombreuses faites jusqu'à ce jour.

(1) Langmuir, *Journ. Am. Ch. Soc.*, 1919, t. 41, p. 868 et 1543; 1920, t. 42 p. 274.

Une confirmation plus récente et très intéressante a été donnée de cette hypothèse sur la formation des cristaux mixtes. Vegard (1), en étudiant les cristaux mixtes au moyen des rayons X, a trouvé que les ions des sels qui les composent se répartissent aux nœuds du réseau cristallin tout à fait au hasard, ce qui démontre bien que la substitution d'un ion de même signe à un autre se fait sans qu'aucun trouble soit apporté à l'équilibre du réseau.

On comprend enfin comment, lorsqu'il s'agit de molécules organiques non dissociables, on peut obtenir des cristaux mixtes par substitution à une molécule d'une molécule isostère dans l'édifice cristallin, alors que les combinaisons doubles, qui correspondent à un équilibre nouveau résultant des attractions électrostatiques entre 3 ou 4 ions différents ne s'observent réellement que chez les électrolytes.

* * *

Ainsi nous arrivons à classer les composés cristallisés qui peuvent se former à partir de deux molécules différentes, en deux groupes :

Les cristaux mixtes, qui se forment à partir des électrolytes et des non-électrolytes.

Les combinaisons doubles, qui ne semblent exister que chez les électrolytes.

Il était intéressant d'étudier, à la lumière de ces données, certains composés formés de deux molécules et qui retiennent depuis longtemps l'attention des chimistes et des physiciens. Nous voulons parler des racémiques.

Remarquons d'abord que des racémiques ont été décrits aussi bien chez les électrolytes que chez les non-électrolytes. On connaît des racémiques d'acides, de sels, et l'on en connaît aussi qui sont formés de composés organiques, tels que des camphres, des oximes, qui ne paraissent pas être électriquement dissociables.

Or, à mesure que les composés formés de deux molécules se classaient peu à peu en deux groupes bien distincts : les combinaisons doubles et les cristaux mixtes, un travail de classement analogue se faisait dans les racémiques.

En 1897, dans un travail publié dans le *Journal de la Société chimique anglaise*, F. Kipping et William Pope (2), appelaient l'attention sur certains racémiques qui avaient même forme cris-

(1) Vegard, *Zeit. phys.*, 1921, t. 5, p. 17.

(2) F. Kipping et W. Pope, *J. of the Ch. Soc.*, 1897, t. 71, p. 989 et 1899, t. 75, p. 1121.

talline et mêmes constantes physiques que les énantiomorphes qui les formaient; ils les nommèrent des pseudo-racémiques.

Deux ans après, Bakhuis Roozeboom (1), appliquait à l'étude générale des racémiques, des procédés qui lui avaient si bien réussi à séparer les combinaisons doubles des cristaux mixtes. Par l'étude des courbes des points de solidification ou de solubilité des mélanges d'énantiomorphes en proportions variables, il trouva que les racémiques se classent en deux groupes différents : les *racémiques vrais qui correspondent aux combinaisons doubles*, les *pseudo-racémiques qui correspondent aux cristaux mixtes*.

Il ajouta une troisième sorte de composés inactifs : les conglomérats inactifs, qui correspondent à la précipitation, en deux phases distinctes mais en quantités égales, de deux inverses optiques.

Nous n'avons pas à nous occuper ici des conglomérats inactifs. Disons seulement que les racémiques comme les combinaisons doubles n'existant qu'entre des intervalles de température donnés, il y a des cas où un conglomérat inactif se précipite quand on fait dissoudre un racémique, ce qui permet de séparer les inverses.

Il n'est pas sans intérêt de rechercher si les raisons, qui nous ont permis d'expliquer la formation des combinaisons doubles et des cristaux mixtes, sont encore valables pour les racémiques, et si la distinction entre électrolytes et non-électrolytes garde sa valeur en cette occasion.

Il est certain qu'avec des inverses optiques électriquement dissociables, tels que les acides, les sels, on peut prévoir la formation de combinaisons doubles, grâce à leur dissociation en ions et en ce cas on aura de véritables racémiques.

Les inverses électriquement dissociables pourront aussi, comme les sels, donner des cristaux mixtes, qui seront en ce cas des pseudo-racémiques. Leurs ions énantiomorphes auront en effet des constitutions atomiques et électroniques assez analogues, pour que dans certains cas, ils puissent se remplacer, par isostérie, dans le réseau cristallin.

Nous devons avoir en résumé, avec les électrolytes (sels et acides), les deux formes de racémie.

Mais il nous semble qu'il doive en être autrement chez les non-électrolytes. Les éléments d'attraction (les ions), qui permettent la formation des *combinaisons* doubles faisant défaut, il ne doit y avoir que des cristaux mixtes, c'est-à-dire des pseudo-racémiques.

(1) B. Roozeboom, *Zeit. f. phys. Ch.*, 1899, t. 28, p. 494.

n'y a malheureusement pas eu jusqu'ici un assez grand nombre déterminations complètes des courbes de solidification ou de lubilité faites avec des mélanges d'inverses optiques.

Mais là où ces déterminations ont été faites et où le doute n'est ıs permis, on ne trouve pas de véritables racéniques avec les nposés non dissociables.

Le travail le plus important effectué sur cette question, et où ; composés actifs non électrolytes ont été étudiés, est celui d'un ve de B. Roozeboom, J. H. Adriani (1). Ce travail a porté sur corps, l'éther diméthyltartrique, l'éther diacétyltartrique, l'acide énylglycolique, la camphroxime, la carvoxime et la benzoyl-rahydroquinaldine.

Pour ce dernier corps, les maxima et minima de la courbe ne èrent que d'un degré environ, et le point de fusion du racé-que ne diffère lui-même du point de fusion des oorps purs que 2/10 de degré. Il est, en ce cas, difficile d'affirmer si l'on a ire à un racémique ou à un pseudo-racémique, mais pour les x autres non-électrolytes, la carvoxime et la camphroxime, il certain qu'on est en présence d'un pseudo-racémiqué.

'acide phénylglycolique donne un racémique vrai, ainsi que deux éthers étudiés.

e fait que les éthers peuvent donner des racémiques vrais t-il permettre de conclure qu'à l'état cristallisé ils sont disso-en ions comme le seraient des sels métalliques ?

, maintenant, en l'absence de courbes de solidification ou de bilité bien établies, qui seules peuvent donner des indications ıines, nous nous en remettons aux seules déterminations allographiques, on pourrait classer parmi les pseudo-racé-ıes d'après Kipping et Pope, le chloro et le bromocamphre, la omocarvone, l'anhydride bromocamphorique, et d'après ;uin (2), le benzylidène-camphre-bromé et l'anisal-camphre.

nsi, malgré l'incertitude de cette méthode de classement, on ve que la plupart des non-électrolytes donnent des pseudo-ra-ques.

* * *

maintenant que nous avons pénétré un peu la structure ıe des racémiques vrais (combinaisons doubles) et des pseu-

ADRIANI, *Zeit. f. phys. Ch.*, 1900, t. 33, p. 452.
MINGUIN, *C. R.*, t. 132, p. 1575.

do-racémiques (cristaux mixtes), nous pouvons nous demander quel est le rôle joué par ce fait que leurs constituants présentent exactement la symétrie spéculaire et sont des inverses optiques.

Dans le cas des pseudoracémiques on est conduit à penser que la symétrie spéculaire a pour conséquence l'isostérie des molécules ou des ions, ce qui permet la formation des cristaux mixtes.

On pourrait même supposer l'existence de molécules ou d'ions n'ayant pas exactement la même composition mais présentant des structures ayant une analogie suffisante pour s'engager dans la formation de cristaux mixtes.

Comme les composants de ces cristaux n'auraient pas des pouvoirs rotatoires exactement égaux et de signe contraire, on aboutirait à des pseudoracémiques actifs.

Et tel est sans doute le cas des sulfamylates de baryum étudiés par Pasteur (1).

Quand on relit aux Comptes Rendus ce travail admirable, *publié en 1856*, et où par une sorte d'intuition géniale aucune affirmation n'est en désaccord avec les acquisitions les plus modernes de la chimie et de la cristallographie, on constate que le grand savant avait obtenu des cristaux mixtes de sulfamylate actif et de sulfamylate inactif; et que s'il avait voulu rechercher des cristaux ayant même proportion d'actif et d'inactif il se serait trouvé en présence d'un véritable *pseudoracémique actif.*

Avec les racémiques vrais, c'est-à-dire avec combinaisons doubles, les choses se présentent sous un jour un peu différent.

Les analogies n'étant pas nécessairement aussi étroites pour que se forme la combinaison double, il est possible de remplacer un des énantiomorphes par un autre corps de composition différente, c'est ce que lit Pasteur (2) pour la première fois en combinant le tartrate acide d'ammonium droit avec le malate acide gauche. Il obtenait ainsi une combinaison double que l'on aurait pu appeler un racémique actif.

En 1899, Centnerszwer (3) a étudié la courbe de solidification de mélanges d'acide chlorosuccinique droit et d'acide bromosuccinique gauche.

Il est possible, d'après l'aspect de ses courbes, qu'il ait ainsi obtenu un racémique actif, mais il ne l'a pas isolé et n'en a pas donné

(1) Pasteur, *C. R.*, 1856, t. **42**, p. 1259.
(2) Pasteur, *Ann. Chim. Phys.*, 1853, t. **38**, p. 437.
(3) Centnerzwer, *Zeit. f. phys. Ch.*, 1899, t. **29**, p. 715.

description. Récemment M. M. Delépine (1) a publié les résultats d'une série de beaux travaux sur les racémiques actifs. Il a obtenu des combinaisons où un racémique actif syncristallise avec un racémique ordinaire, de même que certains sels doubles syncristallisent avec des sels doubles différents mais isomorphes.

Dans les cas cités par M. Delépine, en particulier dans la formation de racémiques actifs à partir du chlorocamphosulfonate de Ca et du bromocamphosulfonate de Ca, il est arrivé à remplacer dans un racémique, le racémo chlorocamphorate, par exemple, un certain nombre de molécules de *d*-chlorocamphorate par un nombre égal de molécules de *d*-bromocamphorate.

Comme le pouvoir rotatoire des chlorocamphorates est différent de celui des bromocamphorates, il en résulte que les cristaux ainsi obtenus sont optiquement actifs.

Ces cristaux sont en réalité formés de deux racémiques, un racémique ordinaire de $d+l$-chloro, et un racémique actif de d-bromo $+$ l-chloro. Il serait intéressant de rechercher si ces deux racémiques peuvent bien exister dans les cristaux en proportions variables, c'est-à-dire si l'on est bien en présence de cristaux mixtes des deux racémiques, ou bien si l'on a affaire à une combinaison double.

Il ne serait pas impossible de trancher la question.

On pourrait traiter le problème comme si l'on avait affaire à deux sels doubles. On arriverait ainsi, par l'établissement de la courbe isotherme des eaux-mères en équilibre avec différents précipités, à voir si l'on a affaire à des cristaux mixtes dont la composition varie avec celle de l'eau-mère ou à des combinaisons doubles dont la composition est fixe en présence d'eaux-mères de composition variable.

* * *

Enfin, il reste une question intéressante à trancher. Est-il nécessaire, pour que la combinaison double se fasse, que les corps aient des pouvoirs rotatoires inverses. Ne peut-on obtenir des combinaisons doubles entre deux corps analogues doués soit l'un et l'autre de pouvoir rotatoire de même sens, soit l'un d'un pouvoir rotatoire donné, l'autre d'un pouvoir rotatoire nul.

Les molécules ou les ions de pouvoir rotatoire inverse ont-ils l'un pour l'autre une sorte d'affinité spéciale, ou bien la formation des racémiques vrais est-elle simplement facilité par l'analogie

(1) M. Delépine, *Bull. Soc. chim.*, 1921, t. 30, p. 656.

des molécules et des ions énantiomorphes, sans que le pouvoir rotatoire joue un rôle particulier?

Nous nous sommes efforcé d'apporter notre contribution à la solution de ce problème encore obscur.

Nous nous sommes adressé à des acides afin d'éliminer la part pouvant revenir dans la production d'un racémique vrai aux ions métalliques communs, qui peuvent amener la formation de combinaisons doubles entre des sels dont les acides ne se combinent pas l'un à l'autre.

Nous avons recherché s'il était possible de combiner l'acide tartrique droit ou gauche avec l'acide inactif par nature (1).

Nous avons pleinement réussi à obtenir cette combinaison double formée d'un corps actif et d'un corps inactif.

Pour bien nous assurer que nous étions en présence d'une véritable combinaison double, nous avons établi la courbe des eaux-mères en équilibre soit avec les composants, soit avec la combinaison. Cette courbe, qui a deux points très nets de transition, démontre que l'on est bien en présence d'une combinaison et non pas de cristaux mixtes, comme dans les cas signalés autrefois par Pasteur.

Cette combinaison nouvelle d'un corps actif et d'un corps inactif donnant un composé ayant un pouvoir rotatoire égal à la moitié du pouvoir rotatoire du corps actif, est un nouveau cas de racémisme actif.

On pourrait d'ailleurs obtenir une combinaison analogue entre l'acide tartrique inactif et l'acide tartrique gauche.

On aurait ainsi deux racémiques actifs, droit et gauche ayant des pouvoirs rotatoires égaux et de signe contraire.

Nous avons toutes les raisons de penser que ces racémiques actifs peuvent, à leur tour, se combiner entre eux pour donner une sorte de racémique neutre triple, combinaison triple formée d'une molécule de droit, d'une molécule de gauche et de deux molécules d'inactif.

* * *

De tous ces faits, il semble que l'on soit en droit de conclure que la combinaison qui donne naissance à un racémique n'est pas due à une affinité particulière qu'ont l'une pour l'autre des molécules ou des ions doués de pouvoirs rotatoires différents et que

(1) Ph. Landrieu, *Bull. Soc. chim.*, t. 33, p. 667. 1922.

c'est bien l'analogie des molécules ou des ions qui conduit à l'organisation dans le réseau cristallin d'un ordre correspondant à la combinaison double (ou à plus forte raison aux cristaux mixtes).

Si nous observons des racémiques ordinaires, c'est que, par une sorte d'équilibre statistique, il se forme des molécules droites et des molécules gauches, mais s'il se formait par exemple des molécules droites et des molécules inactives, c'est un racémique actif du genre de celui que nous avons obtenu qui se produirait ; si enfin il se produisait des molécules droites, gauches, et inactives, c'est à un racémique triple semblable à celui que nous venons de décrire qu'on aboutirait. Et nous retombons ainsi sur les composés si intéressants décrits par M. Leroux (1).

M. Leroux a fait connaître sous le nom de cis + cis trans des corps cristallisés de la série hydroaromatique (naphtanediols, hexanediols, camphylglycols), qui sont des complexes formés d'un isomère cis et d'un isomère cis trans.

Ces corps présentant un carbone asymétrique, l'isomère cis trans est théoriquement un racémique (ou un pseudoracémique) dédoublable ; l'isomère cis est inactif par nature. M. Leroux n'a pas obtenu le dédoublement du racémique, mais si l'on suppose ce dédoublement effectué, il est certain qu'on obliendrait respectivement avec les énantiomorphes droit et gauche et l'inactif par nature, deux racémiques (ou pseudoracémiques) actifs, et qu'en combinant ces deux racémiques actifs (ou en les faisant syncristalliser), on retomberait sur les complexes eux-mêmes étudiés par M. Leroux.

On peut dire en quelque sorte que les composés sont des racémiques triples formés de deux racémiques actifs, droit et gauche.

M. Leroux a émis l'hypothèse que les composés cis + cis trans ne s'obtiennent que dans le cas où il y a dans la molécule un carbone asymétrique. Les quinites par exemple et les terpane-diols, qui ont un plan de symétrie et dont les isomères cis trans ne sont pas dédoublables, ne donneraient pas de semblables complexes.

Il serait du plus grand intérêt de vérifier cette hypothèse qui fait jouer un rôle de première importance à l'asymétrie de la molécule.

L'étude des courbes de solubilité ou de solidification des mélanges de composés cis et cis trans permettrait seule d'affirmer que la combinaison n'existe pas.

Il est très probable, au contraire, que ces courbes révéleront l'existence d'une combinaison double (ou de cristaux mixtes) des

(1) Leroux, *Ann. Chim. Phys.*, 1910, t. 21, p. 458.

deux isomères, combinaison (ou cristaux mixtes) qui ne se produit pas quand on part, comme l'a fait M. Leroux pour les quinites, d'un mélange à poids égaux des deux isomères, mais qui se produit pour d'autres proportions, étant donnée la très grande différence de solubilité des constituants.

Nous croyons donc que doit être maintenue l'hypothèse que la présence d'un carbone asymétrique n'exerce pas sur la formation des combinaisons doubles cristallisées ou des cristaux mixtes une influence particulière. Une combinaison (ou des cristaux mixtes) d'un corps droit se fait aussi bien avec un corps inactif qu'avec un corps gauche, comme dans le cas des acides tartriques que nous avons rapporté plus haut, ou dans le cas des sulfamylates de baryum étudiés par Pasteur.

Les racémiques et les pseudoracémiques ne seraient qu'un cas particulier, des combinaisons doubles ou des cristaux mixtes. Les uns seraient dus à l'attraction d'ions analogues qui s'organisent dans le cristallin en ordre alterné, les autres seraient formés de molécules ou d'ions isostères qui peuvent se remplacer aux nœuds du réseau cristallin.

* * *

De cela les théories ordinaires, la théorie simple de la valence en particulier, n'en pouvaient donner l'explication.

Il faut, pour le faire, apporter d'autres idées et d'autres représentations.

Aussi croyons-nous pouvoir dire en terminant que les progrès de la Chimie se feront maintenant dans des voies nouvelles.

Ce sont des hypothèses parfois un peu audacieuses, mais de plus en plus précises sur la structure de l'atome qui faciliteront ses progrès.

La Science ne doit pas hésiter à se donner une représentation matérielle, structurale, si l'on peut dire, des phénomènes qu'elle étudie.

Les chimistes auraient tort de négliger de faire état de la structure de l'atome, sous prétexte qu'elle est encore à l'état hypothétique.

Il ne faudrait pas recommencer l'erreur de ceux qui ne voulurent pas raisonner en se représentant la molécule, sous prétexte que la constitution moléculaire n'était qu'une hypothèse, et qui se contentèrent d'étudier les phénomènes chimiques et physiques du dehors et d'appliquer leur raisonnement aux seules manifestations extérieures de la matière, l'échange des masses, de l'énergie, etc.

C'est dans le camp des *imaginatifs* que se sont faits les plus grands progrès.

L'hypothèse moléculaire, peut-être téméraire au début, est devenue entre les mains des physiciens une sorte de réalité.

Mais n'oublions pas cependant que c'est du chimiste que le physicien a reçu la molécule.

Aujourd'hui, comme pour le remercier des glorieux progrès qu'il a faits grâce à lui, le physicien apporte au chimiste l'atome avec ses électrons.

Par un échange de bons procédés, acceptons-le sans défiance. Il nous permettra certainement d'expliquer ce qui, avec nos théories trop simples, reste encore inexplicable.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 10 NOVEMBRE 1922.

Présidence de M. BLAISE, *président.*

Le procès-verbal de la dernière séance est mis aux voix et adopté.

Sont proposés pour être membres résidants :

M. A. GRAMMONT, ancien chef du Laboratoire central de la Société de Saint-Gobain, 22, rue Montessuy, Paris, 7e; présenté par MM. SANFOURCHE et MARQUIS;

M. Marius BADOCHE, ingénieur-chimiste I. C. P., 6, rue Ferdinand-Fabre, Paris, 15e;

M. Hans SCHINDLER, 15, rue Greuze, Paris, 16e;

M. John RAVEN JOHNSON, doctor of philosophy, 40, rue des Écoles, Paris;

présentés par MM. Ch. MOUREU et Ch. DUFRAISSE.

Sont proposés pour être membres non résidants :

M. MONLÉDOUS, pharmacien de 1re classe à Trie-sur-Baïse (Hautes-Pyrénées), présenté par MM. MAILHE et MARQUIS;

M. GAY-LUSSAC, chez M. Egli, rue de l'Essonne, à Ballancourt (S.-et-O.), présenté par MM. CORNUBERT et AUBRY;

M. Mariano SESÉ Y VILLANUEVA, professeur de chimie minérale à la Faculté des Sciences de l'Université de Salamanque, Paseo de las Camelitas, Villa Maria, Salamanque (Espagne), présenté par MM. URBAIN et FOURNEAU;

M. Felipe JUSTO, étudiant en chimie, Viamonte 920, à Buenos-Ayres (Argentiue);

M. Eugenio LABIN, étudiant en chimie, Zabala 2458, à Buenos-Ayres (Argentine);

M. Venancio DEULOFEU, étudiant en chimie, Rivadavia 5758, à Buenos-Ayres (Argentine) ;

M. Carlos ABELEDO, Cabildo 830, à Buenos-Ayres (Argentine),

présentés par MM. FOURNEAU et TIFFENEAU.

M. Luis BOUTTIER, chimiste, calle Tres Cruces 4365, à Buenos-Ayres (Argentine), présenté par MM. E. GARCIA et A. BADO;

M. Simon-Jean ESCHENBRENNER, docteur en pharmacie, 10, Grand' place à Aniche (Nord), présenté par MM. DELÉPINE et DELABY :

Mlle RESSY, ingénieur chimiste, licenciée ès sciences, à Besançon, présentée par MM. TOURNEUX et TISSIER ;

M. Xénophon CHAHOVITCH, docteur ès sciences et docteur en médecine, laboratoire de physiologie de la Faculté des Sciences de Belgrade, présenté par MM. POLICARD et MOREL.

M. Auguste KIRCHENSTEIN, professeur agrégé, Pùskina bulvaris 9, à Riga (Lettonie), présenté par MM. FISCHER et FOURNEAU ;

M. le Dr Atherton SEIDELL, Hygienic Laboratory, U. S. Public Health Service à Washington, D. G. (U. S. A.), présenté par MM. BERTRAND et JAVILLIER.

La Société a reçu pour la bibliothèque :

Cours de chimie (*métaux et cations*), de Marcel Boll (Dunod, *éditeur*).

Les colloïdes, de J. Duclaux (Gauthier-Villars, *éditeur*).

Les Edifices physico-chimiques. II. *La molécule*, du Dr Achalme (Payot, *éditeur*).

Sur l'oxydation catalytique de l'ammoniac par l'air au contact du platine, thèse de doctorat de M. Decarrière.

Les métaux des terres rares, de J. F. Spencer, traduction de J. Daniel (Dunod, *éditeur*).

La chimie des complexes inorganiques, de R. Schwarz, adaptation de A. Juliard (Dunod, *éditeur*).

Cours de chimie organique et cours de chimie inorganique, de F. Swarts (M. Lamertin, *éditeur*, Bruxelles).

Laboratory manual of colloid chemistry, de H. N. Holmes (John Wiley and Sons, *éditeurs*, New-York).

Atomic form, de E. E. Price (Longmans, Green and Co, *éditeurs*, Londres).

Les prix Nobel en 1919-1920.

Solutions et sols. Action détersive du savon, de C. Gillet.

Méthodes d'expertises employées au Laboratoire municipal de Paris, t. V, Eaux et Air, de A. Kling.

Dissoziation der gase, de A. Schelert.

Esquisse agronomique et agrologique de la région de Sétif, de I. Pouget, Amalric et Léonardon.

Giacomo Ciamician, notice nécrologique, de L. Mascarelli.

Chemicke Listy, numéro contenant le 50e anniversaire de M. Votocek.

Un pli cacheté (n° 327) a été déposé par M. Léonce Bert, à la date du 15 octobre 1922.

Un pli cacheté (n° 326), a été déposé par MM. Grignard et Escourrou, à la date du 23 octobre 1922.

Sur la demande de M. Freundler, le pli cacheté n° 315, déposé le 7 avril 1922, est ouvert en séance. Il contient un mémoire intitulé « Etude biochimique des laminaires. Variations des principaux constituants. Leurs relations, leur dépendance des conditions extérieures, leur rôle ». Ce mémoire sera publié au *Bulletin*.

Sur la demande de M. Damiens, le pli cacheté n° 306, déposé le 11 novembre 1921, est ouvert en séance. Il contient un mémoire « Sur l'absorption de l'éthylène par l'acide sulfurique. Production d'alcool éthylique, de sulfate diéthylique et d'hydrocarbures liquides » qui sera publié au *Bulletin*.

M. le Président prend la parole dans les termes suivants :

J'ai le regret de vous annoncer le décès de notre collègue le professeur François-Philippe-Antoine Barbier, qui a succombé le 18 septembre à l'âge de 75 ans.

Ancien élève de Berthelot, Barbier était membre de notre Société depuis 44 ans.

Sa thèse de doctorat est relative aux carbures pyrogénés, mais, antérieurement à ce travail, il avait déjà étudié la transformation de l'essence de térébenthine en cymène et, bien qu'on lui doive quelques recherches effectuées en collaboration avec M. L. Vignon, sur les safranines, la plus grande partie de son activité scientifique dans le domaine organique a été consacrée à l'étude des composés terpéniques. Je rappellerai, à cet égard, ses travaux sur les essences de Menthe pouliot et de licaoé Kanali dont il réussit à séparer et à caractériser les principaux constituants. Sa collaboration avec notre regretté collègue Bouveault fut des

plus fécondes et parmi les plus importants travaux qui en résultèrent, il faut signaler en particulier ceux qui sont relatifs au rhodinol, au géraniol et au citral. Ces deux savants réussirent également à réaliser d'importantes synthèses dans ce groupe de composés. C'est au cours de ces recherches que Barbier eut l'idée de remplacer, dans la réaction de Saytzeff, le zinc par le magnésium et l'on connaît le parti exceptionnellement brillant que M. Grignard, élève de Barbier, a su tirer de l'emploi de ce dernier métal dans la synthèse organique.

Je mentionnerai enfin, pour terminer ce bref aperçu, les travaux d'analyse minérale et de minéralogie que Barbier effectua au cours de ces dernières années.

Barbier était membre correspondant de l'Académie des Sciences et la Chimie française perd en lui un de ses représentants les plus distingués.

Tout récemment aussi est décédé notre collègue Ouvrard. Professeur agrégé et chef de travaux à la Faculté de Pharmacie, puis maître de conférences adjoint et directeur de Laboratoire à la Faculté des Sciences, cet homme modeste consacra presque toute sa vie à la formation des jeunes chimistes. Nombreux parmi nous sont ceux dont il guida les premiers pas et, en leur nom, j'adresse à sa mémoire un hommage ému et reconnaissant.

Un troisième deuil a frappé notre Société en la personne d'Emilio Noelting, qui était des nôtres depuis plus de 50 ans. A ses obsèques assistaient nos collègues : les professeurs Wilde et Battegay, directeur et sous-directeur de l'École de Mulhouse. M. Battegay a prononcé sur la tombe de Noelting quelques paroles au nom de la Société chimique de France ; nous l'en remercions bien sincèrement et je prierai maintenant M. le professeur Haller de nous donner lecture de la notice biographique qu'il a bien voulu se charger d'écrire.

Enfin, j'ai le regret de vous apprendre la mort prématurée d'un de nos jeunes collègues : M. René Bascourt, ingénieur chimiste de l'Institut chimique de Nancy, décédé à 36 ans. Nous adressons à sa veuve et à sa famille l'expression de nos bien sincères condoléances.

M. Haller donne lecture d'une notice biographique sur Emilio Noelting. Cette notice sera publiée au *Bulletin*.

M. A. Haller prend la parole pour la présentation d'un ouvrage :

J'ai l'honneur de déposer sur le bureau de la Société un Traité (1) des matières colorantes organiques et de leurs diverses applications, dû à la plume d'un ancien membre de la Société chimique de France. Œuvre posthume du capitaine Ehrmann, mort en service commandé pendant la guerre, ce traité se distingue par sa riche documentation, par la clarté de son exposition et par le choix judicieux qu'a su faire l'auteur des différents types de colorants en usage dans la technique de l'impression et de la teinture.

Le volume est précédé d'une notice sur Édouard Ehrmann, de notre regretté collègue E. Noelting, notice qui donne un aperçu de la carrière de l'auteur qui fut à la fois un fidèle du laboratoire, un chercheur passionné et un praticien avisé. Ces qualités, jointes à un véritable talent d'exposition, lui ont valu d'être attaché, depuis 1904, à l'École de Physique et de Chimie industrielles de la Ville de Paris, comme professeur des Matières colorantes organiques et de leurs applications.

On peut donc dire de ce traité qu'il constitue une œuvre triplement vécue au laboratoire, à l'usine et à l'amphithéâtre.

Dans son exposé, M. Ehrmann adopte la classification généralement en usage pour les colorants et ne manque pas d'insister sur la fabrication des matières intermédiaires dont l'importance va sans cesse en croissant.

Nous devons également ajouter qu'il ne se borne pas à la description des colorants artificiels, mais passe également en revue les colorants naturels dont beaucoup, pendant la guerre, ont eu un regain d'actualité et ont suppléé à la disette des produits synthétiques.

L'application de toutes ces matières, quelle que soit leur origine, a été envisagée par l'auteur dans toute son étendue et sous toutes ses formes, ainsi qu'à tous les produits dont la valorisation est opérée par la teinture et l'impression.

La liste de ces produits n'est pas restreinte aux fibres d'origine végétale ou animale, mais comprend encore un grand nombre d'autres substances comme le papier, le bois, la paille, l'herbe, les feuilles, les cuirs, les fourrures, les plumes, la corne, l'ivoire, etc...

Bien que composé avant la guerre, l'ouvrage est néanmoins au

(1) 1 vol. grand in-8° de 615 p., chez Dunod, éditeur, 47-49, quai des Grands-Augustins.

courant des derniers progrès accomplis dans la technique des colorants et de leurs applications, grâce au dévouement éclairé de MM. Noelting et Battegay de l'École de Mulhouse. En se chargeant de la revision du manuscrit et de la correction des épreuves, ces deux savants n'ont pas manqué de combler les lacunes qui ont pu exister dans l'œuvre première et de la mettre à jour.

Sur l'étude physico-chimique des réactions en solution.

M. René Dubrisay répond d'abord à une critique adressée par MM. Cornec et Fauque (*Bull. Soc. chim.*, t. **31-32**, p. 846) à ses récents travaux (Voir *Ann. chim.*, 26.1.1922, p. 223 et suivantes).

Dans l'application de la méthode basée sur l'observation des phénomènes de miscibilité, MM. Cornec et Fauque ont, pour l'étude de la formation des sels doubles en solution, fait varier simultanément la concentration commune des solutions mères et le rapport des volumes de la solution concentrée de phénol au volume de la solution bisaline. Dubrisay fait remarquer que si théoriquement la chose est légitime, en fait il ne faut pas oublier que la température de trouble ne peut être déterminée avec précision que si l'on n'est pas trop éloigné de l'état critique des deux liquides partiellement miscibles.

En reprenant l'étude du système KCl-NaCl dans les mêmes conditions que MM. Cornec et Fauque, M. Dubrisay a observé une concordance satisfaisante entre les températures de trouble observées et les températures calculées par la règle des mélanges, sauf dans deux cas où ces écarts ont atteint 0°,3 et 0°,4 ; mais les rapports des volumes de la solution de phénol et de la solution bi-saline mis en présence étaient alors 0,1 et 0,2 alors que l'état critique de dissolution pour le système eau-phénol correspond à une concentration d'environ 40 0/0 de phénol. Les écarts signalés par MM. Cornec et Fauque et retrouvés par M. Dubrisay peuvent donc être attribués à l'imprécision des mesures dans certaines conditions.

Il faut d'ailleurs bien se rappeler que la règle des mélanges et par suite la règle du maximum ne sont pas rigoureusement exactes, et que, quelle que soit la méthode physico-chimique employée, on peut toujours observer des anomalies dans l'application de ces règles. Il convient donc d'être prudent dans les conclusions tirées de semblables recherches, et surtout de multiplier les méthodes d'investigation mises en œuvre. Une interprétation a d'autant plus

de chances d'être exacte qu'elle coordonne un plus grand nombre de résultats différents.

En terminant, M. Dubrisay résume l'étude qu'il a faite du système acide borique-soude-mannite en déterminant simultanément la température de miscibilité avec le phénol, le pouvoir rotatoire et la tension superficielle des solutions.

Les altérations de l'acroléine et les antioxygènes.

M. Ch. Moureu expose à la Société les travaux faits en collaboration avec M. Dufraisse sur ce sujet. Un mémoire détaillé paraîtra au *Bulletin*.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 95. — L'absorption et l'analyse des oxydes gazeux de l'azote, par M. A. SANFOURCHE.

(11.10.1922).

On sait depuis assez longtemps que dans l'analyse des composés oxygénés de l'azote, il n'est pas indifférent de les absorber au moyen de tel ou tel réactif. Des controverses déjà anciennes ont eu lieu entre Lunge et Raschig principalement (1), portant entre autres sujets sur l'exactitude des résultats obtenus soit avec l'acide sulfurique, soit avec les lessives alcalines, utilisées comme absorbants.

Nous avons eu l'occasion de signaler (2) la préférence que nous accordions à SO^4H^2, et nous en avons exposé brièvement les raisons; la question nous a paru mériter d'être examinée avec plus de soin, d'autant qu'elle est liée indirectement à celle de la nature même des oxydes de l'azote gazeux.

A la suite de nombreux auteurs, nous avions conclu à l'existence de N^2O^3 à l'état gazeux, en nous basant sur l'action qu'exerce le mélange de 4 vol. NO + 1 vol. O sur les réactifs absorbants

(1) *Zeits. f. angew. Chem.*, 1904 à 1906, passim, et *Monit. Scient.*, 1906, p. 161 et 436; 1906, p. 91.

(2) *Bull. Soc. Chim.* (4), 1919, t. 25, p. 638.

acides ou alcalins : on sait qu'il ne se forme que des dérivés de l'acide azoteux. D'autre part, les expérimentateurs ayant étudié par des méthodes physiques ces mélanges, avaient été amenés à admettre qu'à l'état gazeux, N^2O^3 est complètement dissocié en $NO + NO^2$. La formation exclusive de dérivés nitreux devient alors difficilement explicable, car si l'on suppose que NO^2 réagit d'abord, par exemple sur NaOH en donnant molécules égales de nitrite et de nitrate, on est obligé d'accorder à NO des propriétés réductrice à l'égard de celui-ci, ce qui est contraire à l'expérience.

Il ne semblait pas possible de concilier ces deux interprétations diamétralement opposées, quand un travail de M. Wourtzel (1) est venu résoudre la difficulté, en montrant que la dissociation de N^2O^3 en $NO + NO^2$ n'est pas intégrale, mais qu'une proportion pouvant atteindre 6 0/0 demeure inaltérée dans les conditions ordinaires de température et de pression; de même NO et NO^2 en présence se combinent jusqu'à cette limite pour former N^2O^3. Dès lors, la contradiction signalée plus haut s'explique facilement : les mesures physiques antérieures, spécialement celles basées sur la mesure de la contraction du mélange $NO + O$, n'avaient pas une précision suffisante pour déceler la présence de cette faible quantité de N^2O^3 (2). D'autre part, en présence de réactifs appropriés, celui-ci réagit avec une grande rapidité, et l'équilibre se trouvant à chaque instant rompu par suite de son absorption, il se régénère constamment aux dépens du mélange $NO^2 + NO$, pour être de nouveau absorbé, et cela jusqu'à réaction totale. Si bien qu'on ne retrouve en solution que des dérivés nitreux, et qu'on est fondé, quand on se base sur cette considération, à affirmer que tout se passe comme si l'on avait bien affaire à N^2O^3.

En tenant compte de ces remarques, certaines conclusions de notre travail précité devaient être modifiées. D'un autre côté, il était intéressant de vérifier en détail cette nouvelle interprétation

(1) *C. R.*, 1920, t. 170, p. 109.

(2) On doit cependant signaler un travail de Dixon et Peterkin (*Journ. of. Chem. Soc.*, 1899, p. 613), qui avaient constaté que lorsqu'on dilue N^2O^4 gazeux avec NO, l'augmentation de volume due au progrès de sa dissociation est nulle, ou tout au moins beaucoup plus faible que lorsqu'on le dilue dans un gaz inerte. Ils en avaient conclu que cette augmentation est compensée par la contraction due à une combinaison partielle de NO^2 avec NO, et avaient calculé le taux de cette combinaison avec une précision qui concorde remarquablement avec les mesures directes de Wourtzel. Mais ils n'avaient pas songé à tirer de ces considérations une explication des divergences entre l'analyse chimique et les mesures physiques, et, à notre connaissance, aucun des auteurs ayant traité cette question n'a utilisé leurs constatations.

des phénomènes qui se passent lors de l'absorption et de l'analyse des oxydes gazeux de l'azote, et qui se trouve être très différent du mécanisme décrit par Lunge, aussi bien dans l'absorption acide que dans l'absorption alcaline.

Action de l'acide sulfurique.

L'action du peroxyde d'azote sur SO^4H^2 concentré peut se représenter par :

(1) $$2NO^2 + SO^4H^2 = SO^4H.NO + NO^3H$$

Quant à celle de l'anhydride azoteux on l'a longtemps écrite ainsi

(2) $$N^2O^3 + 2SO^4H^2 = 2SO^4H.NO + H^2O$$

Mais, d'après les vues de Lunge, N^2O^3 étant dissocié en $NO + NO^2$, cette représentation n'était plus admissible; il supposait donc que dans le mélange résultant de la dissociation, NO^2 réagit d'abord suivant (1), puis, que NO réagit ensuite sur l'acide nitrique formé

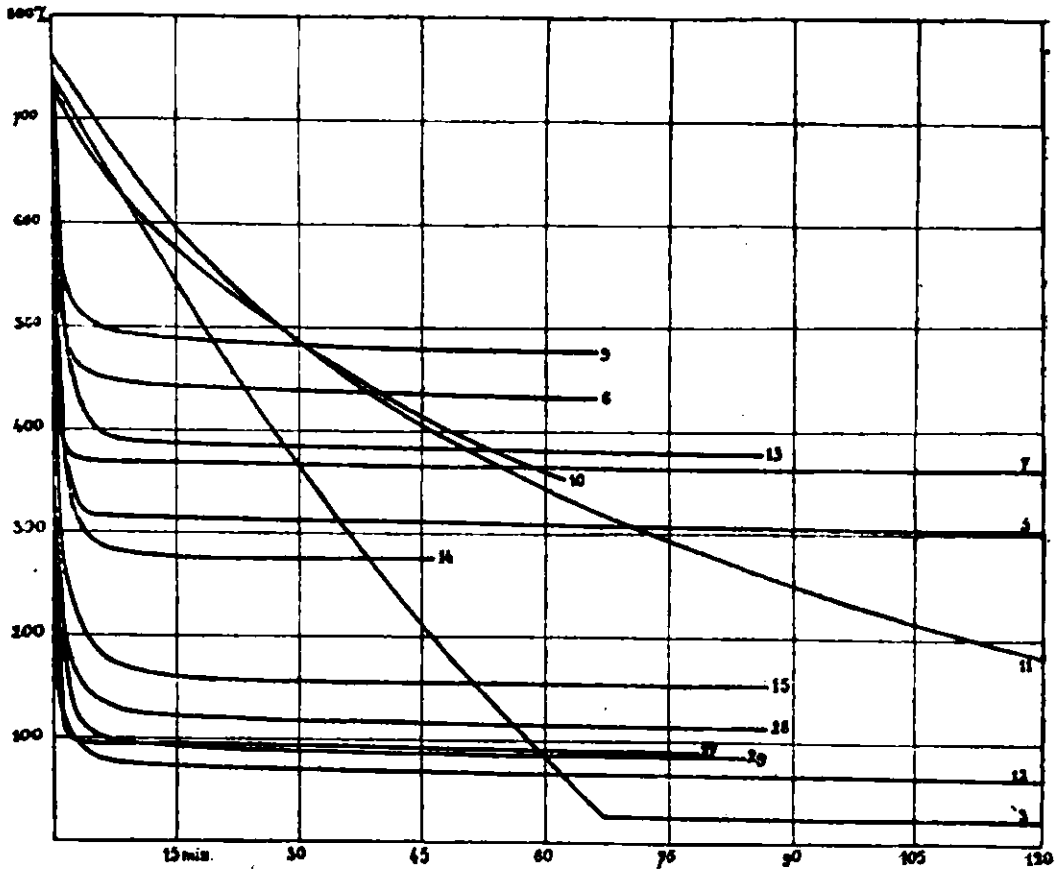
(3) $$2NO + NO^3H + 3SO^4H^2 = 3SO^4H.NO + 2H^2O$$

L'ensemble des réactions (1) et (3) aboutit donc au même état final que la réaction (2), sans qu'on ait besoin de faire intervenir N^2O^3, supposé complètement dissocié.

Mais pour expliquer par ce mécanisme l'absorption extrêmement rapide de N^2O^3 (ou du mélange gazeux se comportant comme tel), on a recours à l'intervention succesive de deux réactions : l'une (1) est plus lente à elle seule que la réaction totale, ainsi que nous l'avons montré (*loc. cit.*) et que de nouvelles expériences nous l'ont confirmé. Pour la seconde, on manquait de renseignements, car elle ne paraissait pas avoir été étudiée à ce point de vue. Nous avons exposé (1) quelques essais directs sur sa réalisation à 15° et à 100°, et avons vérifié qu'elle est peu rapide. Dans ces conditions il était intéressant de comparer l'absorption de NO par un mélange sulfo-nitrique, qui se passe suivant (3), avec celle de N^2O^3 qui, d'après Lunge, étant dissocié, doit exiger la succession de (1) et de (3) et devrait donc être plus lente. Or, nos expériences nous ont montré que c'est l'inverse qui a lieu : N^2O^3, ou le résultat de sa dissociation, est l'objet d'une absorption extrêmement rapide par SO^4H^2, alors que NO n'est absorbé que lentement par le mélange sulfo-nitrique.

(1) *C. R.*, 1921, t. **172**, p. 1573.

L'absorption a été évaluée par la méthode manométrique, à l'aide du dispositif suivant : un flacon cylindrique est muni d'un bouchon rodé portant deux tubulures, l'une qui donne passage à un tube entonnoir à robinet, l'autre horizontale, soudée à un robinet à trois voies dont la branche inférieure se prolonge par un tube vertical de faible diamètre servant de manomètre à mercure, tandis que la branche horizontale libre sert à l'introduction des gaz. Soit par déplacement, soit en opérant un vide préalable, on



peut remplir de NO le flacon, dont la contenance est connue; puis on y envoie un volume mesuré d'oxygène, sa rentrée étant facilitée par la contraction qui se produit aussitôt la réaction commencée. On attend assez longtemps pour qu'elle soit complète, le récipient étant maintenu à la température convenable au moyen d'un bain d'eau. Enfin on introduit, grâce à la dépression créée, le réactif choisi par le tube à entonnoir, et on observe l'ascension du mercure dans le manomètre. On peut en protéger la surface par une goutte d'huile, mais ce n'est pas nécessaire si l'on prend soin de n'établir la communication avec l'appareil qu'au moment d'introduire le réactif; comme la diffusion des gaz n'a lieu que par la voie étroite du robinet, les vapeurs nitreuses ne peuvent guère

atteindre la surface du mercure avant la fin de l'expérience. Le volume du tube manométrique étant négligeable en regard de celui du flacon, la petite quantité de NO qu'il renferme ne peut avoir d'influence sensible sur la pression totale quand il se mélange aux autres gaz.

Afin de varier les conditions de l'expérience, divers facteurs ont été modifiés : la quantité d'absorbant a été prise tantôt en fort excès, tantôt à peine supérieure à la quantité théorique; on a remplacé dans quelques essais l'oxygène par l'air, l'un ou l'autre ont été admis en proportions variables, enfin on a parfois employé le sulfo-nitrique comme absorbant du mélange gazeux, au lieu de SO^4H^2, afin d'être dans des conditions semblables à celles de l'absorption de NO seul.

Les résultats, dont le détail suit, demeurent comparables et se classent en deux groupes, bien différenciés par les courbes de la figure, qui indique la pression dans l'appareil en fonction du temps : réaction lente quand on s'adresse à NO, malgré la présence de NO^3H dans le réactif, réaction très rapide quand il a été additionné d'oxygène, que ce soit SO^4H^2 ou le sulfo-nitrique qui sert d'absorbant.

Expérience 3 (1). — 425 cc. NO à 96,5 0/0 de pureté, avec comme absorbant 15 cc. d'un mélange à 7,54 NO^3H 0/0, 81,70 SO^4H^2 0/0, 10,76 eau 0/0 :

Temps.....	0	1m	2	3	4	5	6	7	8	9	10
P (mmHg)...	740	729	715	702	689	675	662	648	635	622	[illegible]
Temps.....	12m	14	16	18	20	22	25	30	35	40	
P.....	582	557	532	506	482	457	422	365	310	259	
Temps.....	45m	50	55	61	65	70	90	150			
P.....	209	164	124	75	45	27	27	27			

Expérience 10. — Mêmes conditions, avec seulement 5 cc. sulfo-nitrique, ce qui ne représente plus qu'un excès de 20 0/0 sur la quantité théorique de NO^3H correspondant à la réaction (3) :

Temps.....	0	1m	2	3	4	5	7	10	15	20
P.....	781	717	701	688	676	664	644	618	578	[illegible]
Temps.....	30m	45	60							
P.....	484	414	363							

L'essai a été interrompu par accident au bout de 1 heure; la surface du sulfo-nitrique était garnie de petits cristaux ($SO^4H.NO$

(1) Les numéros des expériences se rapportent à l'ensemble d'une étude dont le présent exposé ne constitue qu'une partie.

Expérience 11. — Comme l'expérience 10 :

Temps.....	0	1m	2	3	4	5	7m30	10	15	20
P.....	777	750	738	727	716	705	679	617	597	557
Temps.....	30m	60	90	120	150	240				
P.....	481	344	251	184	137	67				

Ces trois essais montrent quelle est la lenteur de la réaction (3), surtout lorsque NO^3H n'est qu'en faible excès.

Expérience 12. — 425 cc. NO additionnés d'oxygène de façon à correspondre à la composition moléculaire : $NO^2 = 59,75$ 0/0, $NO = 40,25$ 0/0 (si l'on veut mettre en évidence l'anhydride azoteux en puissance et partiellement existant en réalité, la composition s'écrira : $NO^2 = 19,5$ 0/0, $N^2O^3 = 80,5$ 0/0).

Absorbant : 10 cc. SO^4H^2 66°B :

Temps.....	0	10sec	20	30	40	50	1m	1m15
P.....	610	410	310	240	195	168	150	135
Temps.....	1m30	1m45	2m	2m30	3	4	5	7m30
P.....	127	122	116	108	100	90	84	77
Temps.....	10m	15	20	30	60	90	120	
P.....	74	72	70	70	69	69	69	

On voit que la réaction a une tout autre allure, différence rendue frappante par la traduction graphique. Les expériences suivantes confirmeront cette dissemblance; bien que diversifiées notablement par certaines conditions, elles présentent une similitude qui les classe nettement à part des trois premières.

Expérience 13. — Oxygène en grand excès sur la quantité nécessaire pour transformer tout le NO en NO^2. Même absorbant qu'en 12 :

Temps.....	0	10sec	20	30	40	50	1m	1m15
P.....	795	725	685	655	625	599	573	540
Temps.....	1m30	1m45	2m	2m30	3	4	5	7m30
P.....	512	493	475	451	435	416	404	393
Temps.....	10m	15	20	30	60	5h		
P.....	389	386	385	384	383	383		

Expérience 14. — Excès d'oxygène moins grand :

Temps.....	0	10sec	20	30	40	50	1m	1m15
P.....	686	616	561	521	489	460	436	406
Temps.....	1m30	1m45	2m	2m30	3	4	5	7m30
P.....	382	374	352	332	318	302	293	284
Temps.....	10m	15	20	30				
P.....	280	277	276	276				

Expérience 15. — Excès d'oxygène faible :

Temps.....	0	10sec	20	30	40	50	1m	1m15
P.....	635	495	413	370	340	320	304	284
Temps.....	1m30	1m45	2m	2m30	3	4	5	7m30
P.....	269	259	250	236	223	202	190	174
Temps.....	10m	15	20	30	40	60	4h	
P.....	168	160	157	156	156	155	154	

Expérience 27. — Quantité d'oxygène intermédiaire entre celle nécessaire à la formation de NO^2 et celle correspondant à N^2O^3. la composition moléculaire du gaz est : $NO^2 = 72$ 0/0, $NO = 28$ 0/0. ou exprimée d'une autre façon : $NO^2 = 44$ 0/0, $N^2O^3 = 56$ 0/0

Temps.....	0	15sec	30	45	1m	1m30	2	2m30
P.....	669	493	320	228	172	130	112	103
Temps.....	3m	4	5	10	15	20	40	60
P.....	98	96	95	93	93	92	92	92

Expérience 28. — Oxygène en quantité presque exacte pour NO^2 : $NO^2 = 97,9$ mol. 0/0, $NO = 2,1$, soit, en faisant apparaître N^2O^3 : $NO^2 = 95,8$ 0/0, $N^2O^3 = 4,2$:

Temps	0	15sec	30	45	1m	1m30	2	2m30
P.....	564	438	351	300	263	218	192	177
Temps.....	3m	4	5	10	15	25	40	60
P.....	164	150	140	124	121	119	116	116

Expérience 29. — Composition du mélange gazeux se rapprochant de N^2O^3 : $NO^2 = 56,4$ mol. 0/0, $NO = 43,6$ 0/0, soit $NO^2 = 12,8$ 0/0, $N^2O^3 = 87,2$:

Temps.....	0	15sec	30	45	1m	1m30	2	2m30
P.....	647	448	387	343	300	225	177	144
Temps.....	3m	4	5	10	15	20	40	60
P.....	129	116	109	96	91	89	88	87

Dans les quatre expériences suivantes, au lieu d'oxyder NO au moyen d'oxygène, c'est l'air que l'on a fait agir ; le mode opératoire s'en trouve légèrement modifié, car il ne serait pas possible de faire pénétrer un volume d'air suffisant grâce seulement à la contraction. On a donc réduit la pression initiale du NO de façon à permettre l'introduction ultérieure du volume d'air convenable. Dans ces conditions, la pression résiduaire finale, au lieu d'être exercée comme dans les essais précédents par l'impureté du NO (azote) et par l'excès éventuel d'oxygène, comprend en outre celle de l'azote de l'air introduit.

Expérience 7. — Air en quantité insuffisante pour correspondre à N^2O^3; il reste du NO non oxydé, que l'on retrouve à la fin de l'essai :

Temps.....	0	10sec	20	30	45	1m	2
P.....	553	503	473	453	426	406	378
Temps.....	3m	4	5	10	30	60	120
P.....	373	370	370	368	367	366	365

Expérience 6. — Air en quantité intermédiaire (non mesurée) entre celles correspondant à N^2O^3 et à N^2O^4 :

Temps.....	0	10sec	30	1m	2	3	4	5
P.....	679	619	549	504	478	466	459	454
Temps.....	10m	30	60	16h				
P.....	444	439	433	425				

Expérience 9. — Air en excès par rapport à celui correspondant à la formation de N^2O^4 :

Temps.....	0	10sec	20	30	45	1m	2	3
P.....	631	621	602	592	578	567	536	519
Temps.....	4m	5	10	20	30	60	1h	
P.....	509	503	492	485	481	477	466	

Expérience 5. — Air en quantité correspondant environ à la formation de N^2O^3, mais avec comme absorbant 15 cc. du mélange sulfo-nitrique :

Temps.....	0	30sec	45	1m	1m15	1m30	1m45	
P.....	572	517	452	417	392	380	368	
Temps.....	2m	2m30	3	4	5	6	15	35
P.....	359	341	331	320	318	317	315	314
Temps.....	50m	90	150	17h				
P.....	307	306	302	305				

L'absorption par le sulfo-nitrique ne se comporte pas, pour un même mélange gazeux, différemment de celle par SO^4H^2 seul; il n'y a donc pas lieu d'attribuer à la présence de l'acide nitrique une influence sur l'allure de la réaction.

De l'ensemble de ces essais, on peut conclure que le mécanisme de l'absorption de NO par $SO^4H^2 + NO^3H$ est entièrement différent de celui de l'absorption des produits d'oxydation de ce gaz par SO^4H^2. Les réactions étudiées ne se passant pas en milieu homogène, on ne peut déterminer leur ordre en se basant sur la mesure de leur vitesse. Néanmoins, la différence d'allure est assez

frappante pour démontrer que l'on n'est pas fondé à affirmer que des gaz nitreux dont la composition d'ensemble est voisine de N^2O^3 se comportent envers SO^4H^2 comme s'ils étaient dissociés en $NO + NO^2$, c'est-à-dire se dissolvent suivant le processus représenté par les équations (1) et (3). Bien que la proportion de N^2O^3 réel y soit minime, c'est ce corps qui, grâce à sa grande vitesse de réaction, sert d'intermédiaire à la dissolution ; dans la réaction équilibrée :

$$NO + NO^2 = N^2O^3$$

étudiée par Wourtzel, l'équilibre est constamment rompu lorsqu'on est en présence de SO^4H^2, par suite de l'action de cet acide sur N^2O^3. Celui-ci est reformé aussitôt, absorbé de nouveau, et ainsi de suite, jusqu'à ce que le mélange gazeux tout entier ait réagi.

Nous allons voir qu'il en est de même, non seulement en présence d'acide sulfurique, mais dans toutes les conditions où l'anhydride azoteux peut s'engager dans des combinaisons offrant une stabilité suffisante pour que des réactions secondaires ne les fassent pas disparaître. Tel est le cas de l'absorption par les lessives alcalines.

Action de la solution de soude.

Si la théorie de Lunge relative à l'action de N^2O^3 sur SO^4H^2 n'est inexacte que d'une façon en quelque sorte quantitative, puisque NO peut réagir, quoique lentement, sur le produit de la dissolution de NO^2 dans SO^4H^2, elle est totalement inadmissible lorsqu'il s'agit d'expliquer l'action de N^2O^3 sur les lessives alcalines. Il faudrait admettre que, des deux gaz produits par la dissociation de N^2O^3, NO^2 agit d'abord pour donner molécules égales de nitrite et de nitrate, puis que celui-ci est réduit en nitrite par NO. On n'a jamais constaté cette dernière réaction, et Lunge était réduit à supposer qu'elle ne peut se produire qu'avec le nitrate à l'état naissant. Mais c'était se priver ainsi de toute vérification possible de son explication, cette théorie ne pouvant s'appliquer qu'à ce seul cas. L'impossibilité de cette réaction fut le principal argument que lui opposa Raschig, et sur lequel celui-ci s'appuya pour défendre l'existence de N^2O^3 gazeux avec une obstination qu'il poussa jusqu'à mettre en doute la loi d'Avogadro, puisque les mesures de contraction effectuées jusque-là ne manifestaient aucune réaction entre NO et NO^2 (sauf les expériences de Dixon et Peterkin citées plus haut). Nous avons vu comment se

concilient les deux points de vue, le mécanisme de l'absorption alcaline étant identique à celui de l'action de SO^4H^2.

Cependant, il subsiste toujours un désaccord de fait : c'est qu'un même mélange gazeux parait presque toujours dans un état d'oxydation plus avancé quand on l'analyse au moyen d'une lessive de soude que lorsqu'on l'absorbe dans SO^4H^2 concentré. Nous avons donné déjà (*Bull. Soc. chim.*, *loc. cit.*) une des raisons de ce désaccord : c'est que N^2O^3 est plus facilement retenu par SO^4H^2 que N^2O^4, et si l'on ne prend pas de précautions spéciales, un peu de ce dernier pourra échapper, l'ensemble ressortant donc comme plus riche en N^2O^3 qu'il ne l'est en réalité. Nous avons ainsi justifié notre préférence pour SO^4H^2 comme réactif, bien qu'il exige une analyse nitrométrique au lieu d'un simple titrage alcalimétrique. Mais ayant eu l'occasion d'approfondir l'action des alcalis, nous avons trouvé une autre raison de la discordance des deux réactifs : c'est que l'absorption dans les lessives alcalines est généralement accompagnée de réactions secondaires qui augmentent la proportion du nitrate au détriment de celle du nitrite.

Raschig a partiellement expliqué cet effet en étudiant l'action de N^2O^4 liquide sur les solutions alcalines : si N^2O^4 se trouve en quelque point en excès par rapport à l'alcali, il réagit sur l'eau de la solution pour donner NO^3H et NO^2H; ce dernier, instable, se décompose en NO et NO^3H, lequel vient s'ajouter à celui formé directement. Cette interprétation est très valable dans le cas des expériences de Raschig, qui mettait en contact du peroxyde liquide et une solution alcaline; ces deux liquides non miscibles étaient séparés en deux phases, à la limite commune desquelles l'alcali dissous était vite saturé, et l'action ne s'exerçait plus que sur l'eau de la solution; mais ce processus est moins évident lorsqu'il s'agit de bulles de gaz barbottant dans la solution en provoquant une forte agitation. Cette explication est donc tout au moins incomplète, mais elle devient très satisfaisante si on l'étend à la phase gazeuse qui remplit partiellement les récipients absorbeurs : elle est saturée de vapeur d'eau, et si les gaz nitreux ne sont pas retenus en totalité dans leur premier trajet à travers la solution, la portion qui échappe réagira sur cette vapeur suivant la formule classique :

$$N^2O^4 + H^2O = NO^3H + NO^2H$$

L'acide nitreux instable se dédoublera aussitôt :

$$3NO^2H = 2NO + NO^3H + H^2O$$

L'acide nitrique de formation secondaire viendra s'ajouter à

celui correspondant à la première réaction; le NO demeurera inaltéré et inabsorbé en l'absence d'oxygène, et dans le cas contraire se réoxydera pour recommencer un cycle analogue. Les expériences ci-après mettent en évidence ce processus, aussi bien en phase liquide qu'en phase gazeuse.

Dans une première série d'essais, nous avons examiné l'action d'une lessive alcaline sur une atmosphère de vapeurs nitreuses de composition connue. L'appareil était analogue à celui décrit dans la première partie de ce travail, sauf que le flacon cylindrique était remplacé par un ballon de 275 cc. de capacité, y compris le système de tubes le reliant au tube manométrique. Les indications de ce dernier n'ont d'ailleurs pas été utilisées, les déterminations de cette série étant d'ordre purement chimique.

Le mélange de NO et d'oxygène étant effectué en proportions convenables, après une attente suffisante, on mettait à profit la dépression créée dans l'appareil pour introduire par le tube à entonnoir un excès de soude titrée. L'action terminée, celle-ci était analysée par titrage alcalimétrique, puis par MnO^4K, et on en déduisait les doses de nitrite et de nitrate formés.

Expérience 26. — A 275 cc. NO 97 0/0, on ajoute 69 cc. oxygène à 98 0/0 (P = 755 mm., T = 20°,7) de manière à former un mélange dont la composition d'ensemble corresponde à N^2O^3. Quand la réaction est complète, ce qui est dénoté par la fixité du niveau du mercure dans le manomètre, on introduit 20 cc. NaOH normale. L'absorption s'opère rapidement, en donnant naissance à des buées qui se déposent en légère rosée sur les parois du ballon. La décoloration est complète après 5 minutes, l'absorption est donc jugée totale. En laissant rentrer l'air, on constate la formation de vapeurs rouges : c'est la preuve qu'il subsistait NO. Ces vapeurs sont aussitôt éliminées par un vif courant d'air. On constate que la rosée qui s'est déposée sur les parois est acide au tournesol. La soude est analysée après qu'on y a réuni cette rosée; elle renferme :

	gr
NO sous forme de nitrite.....	0,1943
NO sous forme de nitrate.....	0,0486

D'après ce que nous avons vu précédemment, on ne devait pas s'attendre à la présence de nitrate, puisque les gaz de la composition ci-dessus se comportent envers les réactifs comme N^2O^3. Mais l'action de ce dernier a eu lieu aussi sur l'eau, soit dans la solution, soit dans l'atmosphère du ballon, suivie de la décomposition de NO^2H. L'action sur la vapeur d'eau de la phase gazeuse

est mise en évidence par la formation de brouillard, dû à ce que NO^3H résultant est sursaturant pour la température de l'opération; ce brouillard se dépose partiellement en rosée dans laquelle on identifie facilement NO^3H.

Expérience 26 A. — Le raisonnement ci-dessus n'est pas inattaquable, car N^2O^3 étant en majeure partie dissocié, on pourrait admettre (hypothèse de Lunge) que, des deux produits de sa dissociation, NO^2 se dissout seul d'abord en donnant molécules égales de nitrite et de nitrate, et qu'une partie de ce dernier est réduite par NO, second produit de la dissociation; ce serait seulement parce que cette dernière action est incomplète que l'on retrouverait encore du nitrate. C'est pour éviter toute présence préalable de NO que nous avons recommencé l'essai au moyen de N^2O^4 : 275 cc. NO additionné de 188 cc. oxygène ($P = 753$ mm., $T = 21°$). La réaction complète, on fait pénétrer 20 co. NaOH normale. La teinte rouge des gaz se dissipe rapidement, dès qu'elle est assez faible, on aperçoit des nuages tournoyants de buée acide, qui se résout sur les parois en rosée assez abondante pour ruisseler à la fin de l'expérience. Au bout de 5 minutes, la décoloration est complète : on laisse rentrer l'air, et on constate le rougissement assez accentué de l'atmosphère du ballon. Il s'est donc certainement reformé NO, qui, dans ce cas, ne pouvait préexister. On trouve à l'analyse :

	gr
NO sous forme de nitrite.....	0,1475
NO sous forme de nitrate.....	0,1528

Expérience 26 B. — Semblable à la précédente, mais pour être assuré que l'absorption est aussi complète que possible, on a laissé l'action de la soude se prolonger pendant 1 heure. Après ce temps, pendant lequel on a constaté le brouillard et le ruissellement de rosée, on vérifie de la même façon que précédemment qu'il s'est reformé NO. La solution renferme :

	gr
NO sous forme de nitrite.....	0,1497
NO sous forme de nitrate.....	0,1593

Dans ces deux essais, l'excès de nitrate est manifeste, quoique faible; une partie de NO^3H en brouillard peut être perdue, la condensation en étant très difficile; en outre, l'excès d'alcali est très grand, puisqu'on en emploie près du double de la quantité théorique.

Expérience 26 C. — Le volume de lessive de soude est abaissé à 12 cc., alors que la quantité théorique est 11,2 cc. Les phénomènes visibles se passent comme précédemment : nuages, dépôt de rosée abondante sur les parois, décoloration de l'atmosphère du ballon. On constate que la rentrée de l'air provoque la formation de vapeurs nitreuses plus abondantes que dans les deux essais précédents, ce qui montre que NO s'est formé en plus grande quantité. La solution contient :

	gr
NO sous forme de nitrite.....	0,1463
NO sous forme de nitrate	0,1661

La disproportion entre les deux états du NO est plus forte que dans les expériences 26 A et 26 B : cela démontre bien la réalité de la réaction partielle de N^2O^4 sur l'eau, la couche supérieure de la lessive de soude ayant vu son alcali, en faible excès, rapidement saturé.

Un certain nombre d'autres essais, analogues dans l'ensemble et ne présentant de diversité que dans le détail, ont donné des résultats identiques : ils portaient généralement sur des mélanges gazeux de composition intermédiaire entre N^2O^3 et N^2O^4, et contrairement à ce que l'on avait pu supposer *a priori*, ils donnaient tous des doses de nitrate plus élevées que celles de nitrite. La disproportion était même plus forte que dans les essais ci-dessus, ce que nous avons attribué au fait que le volume des récipients était plus vaste, la quantité de solution absorbante demeurant la même, ce qui assurait une influence plus grande aux réactions se passant en phase gazeuse.

Les essais exposés démontrent bien la part importante prise par l'eau dans l'action des lessives alcalines. Il restait à comparer directement cette action à celle de l'acide sulfurique sur les mêmes gaz nitreux : cela a fait l'objet d'une nouvelle série d'essais. De cette façon, on peut confronter la composition exacte des gaz, donnée par l'absorption sulfurique, avec la composition apparente que l'on déduirait à tort de l'absorption alcaline. Le mélange NO + O étant effectué dans les proportions établies à l'avance, après un temps suffisant, on envoie un courant d'azote sec, à raison de 100 cc. par minute, qui déplace les vapeurs nitreuses et les entraine à travers le système analyseur; avec un tel dispositif, la concentration des vapeurs nitreuses diminue régulièrement, l'afflux d'azote demeurant le même; l'opération est prolongée jusqu'à ce que l'atmosphère du ballon ne présente

plus de teinte sensible, aoit 30 minutes; il n'y a plus alors que des traces d'oxydes d'azote. Au moyen d'un tube en T, les gaz se partagent entre une série de deux cloez contenant SO^4H^2 66° B. et une série de deux cloez suivis d'un tube de Liebig renfermant 25 cc. NaOH normale. La répartition est telle que le contenu du premier cloez suffirait à l'absorption totale : 10 cc. dans chaque cloez, 5 cc. dans le Liebig.

A la fin de chaque essai, l'analyse est effectuée séparément sur le contenu de chacun des laveurs : par le nitromètre et un titrage au MnO^4K pour l'acide sulfurique; par un titrage alcalimétrique et un au MnO^4K pour la soude. Ce mode opératoire permet non seulement de comparer l'effet total des deux systèmes absorbants, mais encore d'entrer dans le détail du fonctionnement de chacun d'eux.

Quatre expériences ont été effectuées avec des gaz de composition différente : n° 38, proportions d'environ $2NO + 0,5O^2$, soit une composition d'ensemble voisine de N^2O^3; n° 39, intermédiaire entre 0,5 et 1 molécule d'oxygène pour 2NO, soit une composition comprise entre N^2O^3 et N^2O^4; n° 40, environ $2NO + O^2$, c'est-à-dire dans le voisinage de N^2O^4; n° 41, excès d'oxygène de manière à correspondre à peu près à N^2O^5.

Voici d'abord les résultats d'ensemble obtenus, c'est-à-dire ce que fournit la totalisation des résultats partiels de chaque système; autrement dit, c'est la composition à laquelle on conclurait si l'on opérait l'analyse sur l'ensemble de chacun des réactifs, après avoir réuni le contenu des divers tubes :

Absorbant :	SO^4H^2 66° B.		Lessive de soude.	
0/0 NO à l'état :	Nitreux.	Nitrique.	Nitreux.	Nitrique.
Expérience 38	94,94	5,06	93,03	6,97
— 39	77,39	22,61	66,27	33,73
— 40	55,50	44,50	52,34	47,06
— 41	50,00	50,00	45,35	54,65

Quelle que soit la composition du mélange gazeux, son état d'oxydation parait toujours plus avancé lorsque la soude sert d'absorbant.

Examinons ensuite séparément l'action de chaque réactif. Tout d'abord, avec l'acide sulfurique, nous nous sommes assuré que

l'absorption était complète après le deuxième cloez. Nos expériences antérieures (*Bull. Soc. chim.*, *loc. cit.*) ont été absolument confirmées, bien que les conditions de celles-ci en diffèrent sensiblement; l'absorption est immédiate avec le mélange gazeux se rapprochant de N^2O^3, et de moins en moins rapide quand la proportion d'oxygène augmente; c'est ainsi que des vapeurs nitreuses captées par le système sulfurique, le premier tube seul a absorbé :

Expérience	38...	100,0 0/0	molécules d'oxydes	d'azote totaux
—	39...	97,7	—	—
—	40...	95,8	—	—
—	41...	95,5	—	—

En conformité avec ces analyses, on a constaté que l'atmosphère du premier cloez était absolument incolore dans l'expérience 39, faiblement teintée dans les autres.

Avec la lessive de soude, les phénomènes suivants ont été constatés : la coloration de l'atmosphère est sensible dans le premier tube, quelquefois dans le deuxième; elle est généralement masquée par le brouillard de NO^3H qui se forme dans le premier tube en abondance, moins dans les suivants, mais cependant persiste jusqu'après le dernier : il arrive presque toujours que cet acide vésiculaire traverse les sept boules du système sans être complètement retenu; à la sortie du Liebig, une légère fumée est perceptible, d'odeur piquante et rougissant le papier de tournesol. On conçoit qu'une analyse en puisse être altérée non seulement au point de vue de l'état d'oxydation des composés de l'azote, mais aussi quant au dosage de leur totalité. La proportion retenue par le premier tube ne paraît pas obéir à une règle bien nette, mais elle a toujours été médiocre :

Expérience	38...	94,7 0/0	molécules d'oxydes	d'azote totaux
—	39...	94,8	—	—
—	40...	92,5	—	—
—	41...	92,5	—	—

Quant à l'état d'oxydation qui apparaîtrait si l'on ne tenait compte que du premier tube, il est sensiblement différent de celui de l'ensemble, mais varie irrégulièrement. On conçoit que la présence de NO^3H libre vésiculaire modifie la répartition du nitrite et du nitrate dans les différents récipients; c'est ainsi que dans quelques cas, on trouve dans les tubes de queue un tel excès de nitrate qu'il ne peut être produit que par la dissolution directe de NO^3H. Le tableau suivant montre le détail de la composition

moléculaire des gaz dans chaque tube (donnée en grammes de NO correspondant à chaque état d'oxydation), déduite de l'analyse de la lessive qu'il renferme :

		1re Cloez.	2e Cloez.	Tube de Liebig.
		gr	gr	gr
Expérience 38 :	N^2O^3	0,1605	0,0030	0,0015
	N^2O^4	0,0215	0,0030	0,0024
	NO^3H.....	0	0	0
Expérience 39 :	N^2O^3	0,0645	0	0
	N^2O^4	0,1115	0,0054	0
	NO^3H.....	0	0,0021	0,0022
Expérience 40 :	N^2O^3	0,0108	0,0012	0
	N^2O^4	0,1847	0,0108	0,0019
	NO^3H.....	0	0	0,0021
Expérience 41 :	N^2O^3	0	0	0
	N^2O^4	0,1690	0,0107	0,0018
	NO^3H.....	0,0162	0,0012	0,0012

Deux remarques sont nécessaires : N^2O^3 désigne ici ce corps formé ou en puissance, en tous cas le mélange de gaz agissant comme tel, suivant le mécanisme exposé plus haut. De plus, dans l'analyse, on dose le nitrite et le nitrate formés : s'ils sont à molécules égales, on admet qu'ils proviennent de l'action de N^2O^4; un excès de nitrite indique en outre la présence de N^2O^3 (avec la restriction ci-dessus), dont il est facile de calculer la quantité; un excès de nitrate provient de NO^3H so superposant à N^2O^4. Le tableau ci-dessus, si l'on représente le pourcentage de molécules de chaque gaz, se traduira ainsi :

	N^2O^3.	N^2O^4.	NO^3H
Expérience 38.....	86,07 %	13,93 %	0
— 39.....	34,80	62,95	2,25
— 40.....	5,67	93,33	1,00
— 41.....	0	90,71	0,29

Il est évident, eu vertu des remarques ci-dessus, que si au lieu d'opérer les analyses détaillées, on s'était borné à réunir le contenu des tubes pour effectuer une analyse d'ensemble, on n'aurait pas constaté, au cours d'un même essai, la présence simultanée de N^2O^3 et de NO^3H. Ce n'est d'ailleurs pas dans les mêmes récipients qu'on les rencontre, NO^3H de formation secondaire étant toujours dans les derniers.

Conclusions. — L'emploi de lessives alcalines pour l'analyse des gaz nitreux peut conduire à des résultats erronés, par suite de réactions secondaires : 1° en phase gazeuse, les oxydes de

l'azote agissant sur la vapeur d'eau forment de l'acide nitreux qui, par sa décomposition, ajoute de l'acide nitrique à celui formé directement; 2° la même réaction se passe dans la solution si l'alcali se trouve en défaut en un point quelconque, même s'il est en excès dans l'ensemble; 3° un autre processus risque d'intervenir si le défaut d'alcali provoque la formation locale d'acide nitrique : celui-ci peut décomposer le nitrite déjà formé, libérant l'acide nitreux, qui se détruira bientôt en donnant naissance à de nouvelles quantités d'acide nitrique.

Non seulement on court la chance de fausser qualitativement les proportions des divers constituants des gaz nitreux, mais on peut être conduit à des erreurs quantitatives par suite de la difficulté de condensation de l'acide nitrique formé en phase gazeuse.

Tous ces inconvénients ne seraient évités que si l'on était assuré de l'absorption intégrale durant le premier trajet à travers la solution alcaline, celle-ci étant en fort excès et vivement agitée. Ce sont des conditions pas toujours faciles à réaliser, aussi l'absorption sulfurique doit-elle être considérée comme plus certaine.

Ces restrictions faites, il apparaît que l'action des oxydes de l'azote sur les alcalis est comparable à celle sur l'acide sulfurique : lorsque les gaz correspondent à la composition N^2O^3, c'est bien ce corps qui entre en action malgré sa proportion minime, et non les produits de sa dissociation.

N° 96. — Sur la préparation du chlorure de sulfuryle ; par M. Léonce BERT.

(15.10.1922).

Ayant besoin de très grandes quantités de SO^2Cl^2 pour nos recherches de chimie organique, nous avons été amené, en raison du prix élevé du produit commercial, à étudier les méthodes usitées pour préparer ce corps.

Nous n'avons retenu comme vraiment pratique que la méthode de Ruff décrite en ces termes par Kempf (1). « On fait bouillir pendant 1 h. 1/2 à 3 h. dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux 300 p. de SO^3HCl avec 2 p. de Hg ou 3 p. de SO^4Hg. La température du réfrigérant à reflux est maintenue aux environs de 70° et les vapeurs qui le traversent sont condensées dans

(1) Voir Weyl. *Les méthodes de la chimie organique*, trad. française, t. 3, p. 965 (Dunod, Paris, 1919).

un réfrigérant descendant. Le produit de condensation est constitué par du SO^2Cl^2 ; le rendement est presque théorique. »

Ces données sont celles du brevet allemand n° 129.862 de Wohl et Ruff, et Kempf en les transcrivant purement et simplement pour la préparation de SO^2Cl^2 au laboratoire, montre qu'il ne l'a sans doute pas effectuée lui-même, car il n'est pas possible d'obtenir dans le temps indiqué un rendement presque théorique, ainsi qu'il résulte de nos essais qui confirment, en cela du moins, ceux de Ruff (1). Dans son mémoire, ce dernier annonce, en effet, qu'il a obtenu, après 2 h. à 2 h. 1/2 d'ébullition, 80 0/0 du rendement théorique en SO^2Cl^2 et 90 0/0 au bout de 6 heures.

Comme Ruff se contente de donner le principe de l'appareil, nous avons dû mettre la préparation au point pour notre usage personnel et nous croyons utile de publier nos observations pour éviter toute perte de temps à ceux qui pourraient avoir besoin de préparer rapidement et économiquement du SO^2Cl^2.

Deux difficultés se présentent tout d'abord : 1° les bouchons de liège sont très rapidement désagrégés par les vapeurs chaudes de SO^3HCl et de SO^2Cl^2 ; un bouchon de liège protégé par un enduit silicate de soude commercial-ponce finement pulvérisée se comporte comme le premier lorsque l'enduit vient à s'écailler, de plus sa confection soignée est fastidieuse et moins aisée qu'on croit. Nous avons trouvé parfait le bouchon confectionné avec un nombre suffisant de tours d'une bandelette de papier d'amiante collée au silicate suivant les indications de Vorlaender et Schilling (2) ; 2° si l'on utilise un réfrigérant à reflux à circulation d'eau, en verre on s'expose à voir le tube intérieur se briser par l'afflux de vapeurs à 150° environ ; cette rupture est suivie de l'arrivée d'eau dans la chlorhydrine bouillante et le ballon éclate aussitôt. Ce risque de très dangereuse explosion était à éviter absolument dans un laboratoire d'enseignement comme le nôtre, où travaillent constamment de nombreux étudiants. Nous avons obtenu une complète sécurité de fonctionnement en substituant au verre un tube de fer bien décapé intérieurement sur toute sa longueur et extérieurement sur la partie qui pénètre dans le col du ballon. Le fer n'est presque pas attaqué dans les conditions de la préparation, d'ailleurs Ruff a montré et nous avons vérifié que les sels de fer ont une influence à peu près nulle sur la réaction. Nous employons un tube de 1 m. de longueur, de 1 cm. de diamètre intérieur et de

(1) Ruff, *D. ch. G.*, 1901, t. **34**, p. 3509.
(2) Vorlaender et Schilling, *Lieb. Ann. ch.*, 1900, t. **310**, p. 372.

2 mm. d'épaisseur, coupé en biseau à une extrémité et normalement à l'axe à l'autre. SO^2Cl^2 recueilli avec un tel tube renferme des traces seulement de SO^3HCl, au lieu qu'il est souillé de quantités appréciables de SO^3HCl et de sel mercurique lorsque le tube est notablement plus court. Nous utilisons comme enveloppe de réfrigérant à reflux un simple manchon de verre de réfrigérant Liebig de 70 cm. de longueur.

En définitive, l'appareil se monte comme suit :

Un ballon à col étroit de $n \times 250$ cc. pour $n \times 300$ gr. de SO^3HCl est relié au tube de fer incliné par un bouchon de Vorlaender. Le réfrigérant destiné à condenser SO^2Cl^2 est disposé verticalement. Son modèle importe peu pourvu qu'il y circule un rapide courant d'eau froide : nous avons obtenu en effet très sensiblement les mêmes résultats avec des réfrigérants d'Elain, d'Allihn et de Vigreux ayant respectivement pour longueur de manchon 40, 20 et 50 cm., ce qui nous a fait supprimer l'emploi onéreux de glace, conseillé par Ruff, pour refroidir le récipient collecteur. La liaison des réfrigérants est assurée par un tube de verre de 8 mm. de diamètre extérieur, biseauté aux deux extrémités; ce tube est fixé au tube de fer par quelques tours serrés de cordonnet d'amiante imprégné de silicate et au réfrigérant vertical par un bouchon de Vorlaender.

Il est nécessaire que l'extrémité supérieure du tube de fer sorte aussi peu que possible de son manchon ; la portion de la branche inclinée du tube de verre qui sort du tube de fer doit également être aussi courte que possible, sans quoi, surtout après la première demi-heure de marche, la réfrigération par l'air peut être suffisante pour que SO^2Cl^2 s'y condense en quantité notable et revienne dans le tube de fer, au lieu de passer dans le condensateur. On se trouvera bien de calorifuger en tout cas cette partie de l'appareil en l'entourant simplement de quelques tours peu serrés de bande de papier filtre blanc. Il est à peine besoin d'ajouter que le récipient collecteur sera protégé contre toute rentrée d'air humide par un tube à $CaCl^2$ fondu et que toutes les parties de l'appareil devant venir au contact des produits de la réaction seront soigneusement séchées avant le montage. Ce dernier effectué, la conduite de l'opération est des plus simples : remplir d'eau froide le réfrigérant à reflux ; fermer le robinet d'amenée d'eau ; porter le contenu du ballon à une vive ébullition ; ce point atteint, l'eau du manchon parvient en quelques minutes à la température de 70°. Quand les vapeurs de SO^2Cl^2 commencent à se condenser dans le réfrigérant vertical, faire arriver un très

nince filet d'eau dans le réfrigérant à reflux, de sorte que la température du manchon se maintienne de 75 à 95° (en pratique, éviter simplement que l'eau du manchon entre en ébullition; observer pour cela les bulles d'air qui se détachent en grand nombre du tube de fer quand on arrive au voisinage de l'ébullition).

Lorsque l'opération est terminée, pour éviter d'avoir à décaper de nouveau le tube de fer dans une préparation ultérieure, le laver à l'eau, puis avec une solution de carbonate de soude, rincer à l'eau, égoutter pendant quelques instants, sécher par un courant d'air chaud et boucher.

Nous avons constaté avec notre appareil, en accord avec Ruff, que la vitesse de la réaction décroit très rapidement à mesure que le mélange s'épuise en chlorhydrine. Voici par exemple les résultats d'un essai effectué avec un ballon de 500 cc. contenant 600 gr. de chlorhydrine et 4 gr. de mercure. Les temps sont comptés à partir du moment où la première goutte de SO^2Cl^2 arrive dans le récipient gradué.

SO^2Cl^2 recueilli.		Temps en minutes.	SO^2Cl^2 recueilli.		Temps en minutes.
cc.	R' 0/0.		cc.	R' 0/0.	
5	2.45	1	85	41.6	72
10	4.9	2	90	44.0	82
15	7.3	3	95	46.5	92
20	9.8	4	100	49.0	103
25	12.2	5	105	51.4	115
30	14.7	8	110	53.8	129
35	17.1	11	115	56.3	143
40	19.6	15	120	58.7	160
45	22.0	19	125	61.2	180
50	24.5	24	130	63.6	200
55	26.9	29	135	66.1	225
60	29.4	34	140	68.5	250
65	32.0	41	145	71 0	282
70	34.2	48	150	73.4	320
75	36.7	55	155	75.8	360
80	39.2	63			

Nous avons obtenu avec 1 0/0 de sulfate mercurique au lieu le 0.66 0/0 de mercure un rendement de 4 0/0 plus élevé.

Comme on voit, nos résultats diffèrent notablement de ceux de

Ruff qui obtient en 2 h. 80 0/0, en 6 h. 90 0/0, au lieu que nous obtenons au bout des mêmes temps 52 0/0 et 76 0/0 avec le mercure, 56 et 80 avec le sulfate mercurique. La raison doit en être attribuée peut-être au réglage de la température du manchon. Il est certain que dans notre appareil l'eau est à une température inférieure à 70° sur une très courte longueur le long du tube de fer, à l'endroit où arrive l'eau froide de la canalisation. Or, dans une phrase de son mémoire Ruff fait allusion, à propos des résultats de ses expériences, au grand appareillage qu'il a employé pour celles-ci; peut-être s'agit-il alors précisément du maintien de la température à 80° par exemple tout le long du tube intérieur du réfrigérant, ce qui compliquerait, en effet, singulièrement et le montage de l'appareil et la conduite de l'opération. Quoi qu'il en soit notre mode opératoire a l'avantage de la simplicité et de la sécurité, enfin il ne nécessite pour ainsi dire pas de surveillance.

Nous basant sur nos résultats, nous conseillons pour la préparation rapide d'une grande quantité de SO^2Cl^2 d'opérer comme suit : Recueillir SO^2Cl^2 pendant une heure seulement, arrêter l'afflux d'eau froide dans le réfrigérant à reflux, remplacer le ballon par un autre dont le col sera aussi semblable que possible au premier, ce qu'on aura vérifié au préalable, ceci afin d'éviter toute perte de temps pour adapter le bouchon, et recommencer comme il est dit précédemment. Ruff qui conseille d'ailleurs ce mode opératoire, mais change de ballon au bout de 2 h., récupère SO^3HCl par distillation. Il se condense alors dans le réfrigérant et dans le récipient collecteur une grande quantité de sel mercurique. Nous préférons laisser refroidir le contenu du ballon : le sel mercurique cristallise presque totalement, nous le séparons par filtration rapide sur coton de verre et distillons comme nous l'indiquerons plus loin. Le sulfate mercurique sert aux opérations ultérieures. L'acide sulfurique résiduel sert à alimenter l'appareil générateur de gaz chlorhydrique pour refaire SO^3HCl. On exécute ainsi aisément six opérations avec le même appareil dans une journée de travail de 8 heures, sur lesquelles 6 heures au moins sont disponibles pour d'autres travaux.

En opérant chaque fois sur 1200 gr. de SO^3HCl on obtient ainsi très économiquement, après rectification du produit brut à la colonne Vigreux de 60 cm., 1500 gr. de SO^2Cl^2 pur.

Remarques sur la préparation de SO^3HCl. — Il est recommandé dans Weyl (1) de préparer SO^3HCl en saturant de gaz chlor-

(1) *Loc. cit.*

hydrique sec de l'acide sulfurique fumant à 38-39 0/0 de SO^3. Nous trouvons beaucoup plus commode d'utiliser au lieu de ce produit solide à la température ordinaire et qu'on est obligé de fondre pour les transvasements, l'oléum commercial à 70 0/0 de SO^3 qui est liquide dans ces conditions.

Il convient pour la transformation de cet oléum en chlorhydrine de ne pas dépasser la dose de 1100 gr. pour un ballon de 1000 cc., à cause de l'augmentation de volume qui se produit, afin de n'avoir pas à transvaser avant saturation complète, ou, après saturation, pour distiller. Nous conseillons de déplacer complètement l'air du ballon générateur et des sécheurs par HCl avant de l'envoyer dans l'oléum. En faisant arriver HCl au fond du ballon et en employant 1000 à 1100 gr. d'oléum pour un ballon de 1000 cc. l'absorption est intégrale quelle que soit la vitesse du courant gazeux et il est inutile d'agiter. Le contenu du ballon est porté au bout d'un certain temps à une température suffisante pour que SO^3HCl distille en partie. On reliera donc le ballon à un réfrigérant descendant, constitué par un tube intérieur de réfrigérant en verre ou par un réfrigérant à circulation d'eau froide à tube intérieur en fer, de 50 cm. de longueur, bien décapé intérieurement. La liaison se fera par l'intermédiaire d'un tube de verre de 8 mm. de diamètre au moins, biseauté aux 2 extrémités, et muni d'un trou latéral (ceci est très important) près du biseau de la branche qui pénètre dans le ballon. Le tube sera fixé au réfrigérant descendant comme il est dit pour SO^2Cl^2. Lorsque l'oléum est saturé, ce dont on s'aperçoit au dégagement d'HCl à l'extrémité de l'appareil, remplacer le tube adducteur d'HCl par un bout de tube de diamètre convenable dans lequel un thermomètre pénètrera à frottement doux. Projeter dans le liquide quelques petits fragments d'assiette poreuse, mettre le thermomètre en place en le fixant au bout de tube par un morceau de tube de caoutchouc et distiller. Avec un ballon simplement bouché au liège et un tube à distiller façonné comme il est dit, on distille aisément 1 kg. de SO^3HCl sans avoir à changer de bouchon et le produit recueilli est incolore. Il n'est donc pas indispensable pour cette opération, d'employer un appareil en verre rodé, coûteux et fragile (1).

Par contre, il convient pour conserver son produit incolore, de ne vaseliner que très légèrement les bouchons de verre des flacons destinés à le contenir.

(1) Moissan, *Traité de chimie minérale*, t. 1, p. 401

On prépare aisément en 8 heures, avec un seul appareil, 2 kgr. de SO^3HCl, et sans avoir presque à intervenir dès l'instant que l'appareil est en marche.

(Institut de Chimie et de Technologie industrielles de Clermont-Ferrand.)

N° 97. — Hydrogénation catalytique des liquides sous l'influence des métaux communs (1). — VII. Phénols; par M. André BROCHET.

(10.10.1922.)

Hydrogénation des différentes fonctions. — Les différentes fonctions fixent l'hydrogène avec des activités très différentes et il y aurait un énorme travail pour déterminer ces activités au moyen d'essais en série que je n'ai pu qu'entrevoir. Le mieux serait évidemment de s'adresser, d'abord, aux fonctions s'hydrogénant à la pression atmosphérique de façon à éliminer, *à priori*, le facteur pression. En ce qui concerne le catalyseur, celui-ci doit être fait par quantité, de façon à utiliser le même pour toute une série d'opérations. J'ai indiqué comment on pouvait obtenir les trois variétés de nickel actif dont il est parlé dans ce mémoire : nickel-vif, nickel-carbonique, nickel-formique (2).

La fonction éthylénique, par exemple, s'hydrogène très bien sous la pression ordinaire, tout au moins dans un certain nombre de corps comme je l'ai montré avec M. Cabaret (*loc. cit.*, p. 55). C'est le cas de certains carbures, de l'acide cinnamique et de ses dérivés, de composés allyliques, de différentes cétones non saturées (Cornubert, *Ann. Chim.*, 9e série, t. 16, p. 141; 1921), etc...

Si l'on s'adresse aux liaisons éthyléniques cycliques, l'hydrogénation devient de suite beaucoup plus difficile et l'hydrogénation des carbures, par exemple, exige d'être faite sous pression. Toutefois, l'hydrogénation de la fonction éthylénique cyclique se trouve grandement facilitée par la présence de la fonction phénol. C'est ainsi, comme je l'ai déjà montré (*loc. cit.*), que le phénol ordinaire additionné de nickel actif et chauffé entre 100 et 150° sous la pression ordinaire absorbe l'hydrogène d'une façon notable, mais lente. Cette absorption devient rapide en opérant sous une pression de 10 à 15 kgs par cm². On pouvait penser,

(1) Voir *Bull. Soc. Chim.*, 4e série, 1914, t. 15, p. 554; t. 17, p. 50, 55 et 124, 1915; t. 27, p. 890, 1921.

(2) *Comptes rendus*, t. 175, p. 816.

d'après cela, que les polyphénols devraient s'hydrogéner avec plus de facilité que le phénol, il n'en est rien. La pyrocatéchine, l'hydroquiaone, la résorcine et l'acide pyrogallique absorbent, en effet, l'hydrogène, mais la vitesse d'absorption excessivement intéressante au point de vue pratique est plus faible que celle correspondant au phéaol (1).

L'hydrogénation des trois crésols se fait un peu moins bien que celle du phéaol ordinaire. Toutes conditions égales, on peut admettre que la vitesse d'absorption de l'hydrogène est, pour ces trois produits, la même que pour le phénol en modifiant simplement le facteur température d'une vingtaine de degrés, par exemple, en opérant à 170° pour l'un des trois crésols, au lieu d'opérer à 150° pour le phénol.

L'hydrogénation des éthers phénoliques est beaucoup plus difficile. J'ai signalé, en collaboration avec M. Bauer (*loc. cit.*, p. 50), que l'hydrogénation de l'eugénol nous avait donné, à côté du dihydroeugénol, une petite quantité d'octohydrogénol.

TABLEAU I. — *Hydrogénation de différents phénols.*

	Phénol.		Orthocrésol.		Métacrésol.		Paracrésol.	
Essai.....	51		114		115		116	
Catalyseur ..	35		106		107		108	
Durée.	Temp.	Pression atm.	Temp.	Pression atm.	Temp.	Pression atm.	Temp.	Pression atm.
0.....	120°	15	95°	15	50°	15	40°	15
5 min.....	120	11	115	13	70	16	80	16
15 —	120	6,5	120	7	115	15	115	13
30 —	122	1,5	123	1	126	6	140	7
45 —	121	0	125	0	126	1	145	1
60 —	121	Dépression	»	»	121	0	136	0

A titre d'indication, je donnerai dans le tableau I les résultats d'hydrogénations sous pression faites sur le phénol et les trois crésols dans des conditions à peu près identiques, toutefois, l'emploi du nickel-vif nécessite une préparation de chaque catalyseur de sorte que la comparaison des résultats n'a rien

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1913, t. 13. p. 128.

d'absolu. Ces essais ont été faits avec l'appareil n° 1, sans nourrice (*loc. cit.*, p. 554) en utilisant 200 gr. de corps à hydrogéner et 20 gr. de catalyseur. La chute de pression d'une atmosphère correspond à peu près à l'absorption de un litre d'hydrogène.

On peut faire les constatations suivantes : l'hydrogénation des crésols est insignifiante au-dessous de 100° puisque, pour les dérivés méta et para, la pression avait augmenté dans l'appareil dès le début de l'opération. L'hydrogénation est bien nette au-dessus de 100°. En ce qui concerne le phénol, un essai fait à 140° donnait pour les temps zéro, cinq et dix minutes, les pressions 15, 6,5 et 0,5. On constate, également, dans le cas du phénol, à 120°, une dépression correspondant à 45 cm. de mercure au bout d'une heure d'agitation. L'hydrogénation se produit donc même sous pression réduite, comme je l'ai indiqué précédemment.

Action de la température. — Un certain nombre d'hydrogénations peuvent se faire au-dessous de 100° et même à la température ambiante. Pour le phénol, cette absorption commence vers 50° sous la pression atmosphérique.

L'essai suivant (E. 191) montre d'une façon bien nette cette action de la température. L'essai a été fait dans l'appareil en verre (n° 3) précédemment décrit (*loc. cit.*, p. 554) en utilisant 200 gr. de phénol cristallisé et 20 gr. de nickel-carbonique (197). L'appareil a été purgé d'air et mis en mouvement, il a été chauffé suffisamment lentement pour permettre une élévation de température de 10 à 15° par quart d'heure. Les mesures : volume d'hydrogène absorbé, température, étaient faites de quart d'heure en quart d'heure.

Le tableau II donne les résultats obtenus : durée, température, hydrogène absorbé en totalité, hydrogène absorbé pendant le quart d'heure écoulé, activité spécifique obtenue en divisant le chiffre précédent par 300 (20 gr. de catalyseur et 15 min.). L'activité spécifique représente donc le nombre de centimètres cubes d'hydrogène absorbés en une minute par un gramme de catalyseur.

La quantité d'hydrogène fixée dans l'essai, moins de six litres au lieu de 144 demandés par la théorie pour l'hydrogénation de 200 gr. de phénol, est sans action sur les résultats obtenus, la composition du liquide n'étant changée que d'une façon insignifiante.

Le calcul peut en être établi de la façon suivante :

Si nous appelons H_t le volume théorique d'hydrogène, H_a le volume absorbé marqué par le compteur humide, 0,9 le coefficient

de correction vers 20-22° pour la température et la tension de la vapeur d'eau, P_c et P_p les poids moléculaires du cyclohexanol et du phénol, la quantité de phénol restaut à chaque stade de l'opération sera donnée par la formule :

$$\frac{H_t - 0,9H_a}{(H_t - 0,9H_a) + 0,9H_a \frac{P_c}{P_p}} = \frac{H_t - 0,9H_a}{H_t + 0,051H_a}$$

soit, pour l'exemple précité, 0,97 au bout de 120 minutes.

Le mauvais résultat indiqué par le dernier nombre du tableau est dû précisément à l'accumulation de vapeur d'eau dans l'appareil du fait de l'emploi d'un compteur humide, les chiffres précédant ce dernier doivent être plus ou moins faussés et l'essai devra être repris avec l'emploi d'un compteur sec. Malgré cela, les résultats obtenus sont intéressants. Ils montrent d'une façon nette l'absorption importante de l'hydrogène, correspondant dans les conditions de l'opération, à plus de six litres à l'heure vers 150°.

Le phénol est un gros mangeur d'hydrogène, 94 gr. en absorbent 6 gr. soit 66,9 litres, pour donner 100 gr. de cyclohexanol, aussi pour la préparation de ce dernier corps est-il nécessaire d'activer la réaction par action de la pression.

TABLEAU II. — *Hydrogénation du phénol (sous la pression atmosphérique).*

Durée.	Température.	Hydrogène absorbé.		Activité spécifique.
		Total.	Différence.	
0.....	52°	»	»	»
15 minutes.....	55	166 cc.	166 cc.	0.55
30 —	65	383	217	0.72
45 —	78	633	250	0.83
60 —	87	1.050	417	1.39
75 —	95	1.716	666	2.22
90 —	113	2.716	1.000	3.33
105 —	123	3.950	1.234	4.11
120 —	145	5.517	1.667	5.55
135 —	157	6.850	1.333	5.45

Action de la pression. — Si maintenant nous faisons intervenir la pression, la mesure de l'hydrogène absorbé est relativement

grossière, mais l'on se rend facilement compte des variations d'activité du catalyseur par l'examen des courbes de pression en opérant comme je l'ai indiqué, soit en faisant des charges à intervalles réguliers, soit en faisant des charges lorsque la pression est tombée à une valeur déterminée. On constate, lorsque le catalyseur s'améliore, que les courbes indiquant les chutes de pression se rapprochent de plus en plus de la verticale et, dans le second cas, les charges deviennent de plus en plus fréquentes; au contraire lorsque le catalyseur se fatigue, les courbes s'étalent et les charges s'espacent.

TABLEAU III. — *Hydrogénation du phénol* (*sous pression*).

Durée	Température.	Pression Atm.	Volume absorbé. p. période.	Volume absorbé. Total.	Activité H cc. p. gr min. at.	Teneur phénol
0	15°	26,5	0	»	»	1,00
10 minutes	120	27,5	0	»	»	1,00
17 —	159	26,25	7,5	7,5	2,0	0,93
25 —	222	14,25	60	67,5	18,8	0,55
30 —	222	12	11,25	78,75	10,0	0,47
35 —	220	10-29	10	88,75	9,0	0,41
40 —	236	21	40	128,75	16,0	0,16
45 —	225	18	15	143,75	7,7	0,06
50 —	212	17	5	148,75	2,9	0,03
55 —	200	16,75	1,25	150	0,7	0,02
62	196	16	3,75	153,75	0,2	0
80 —	196	16	0	153,75	0	0

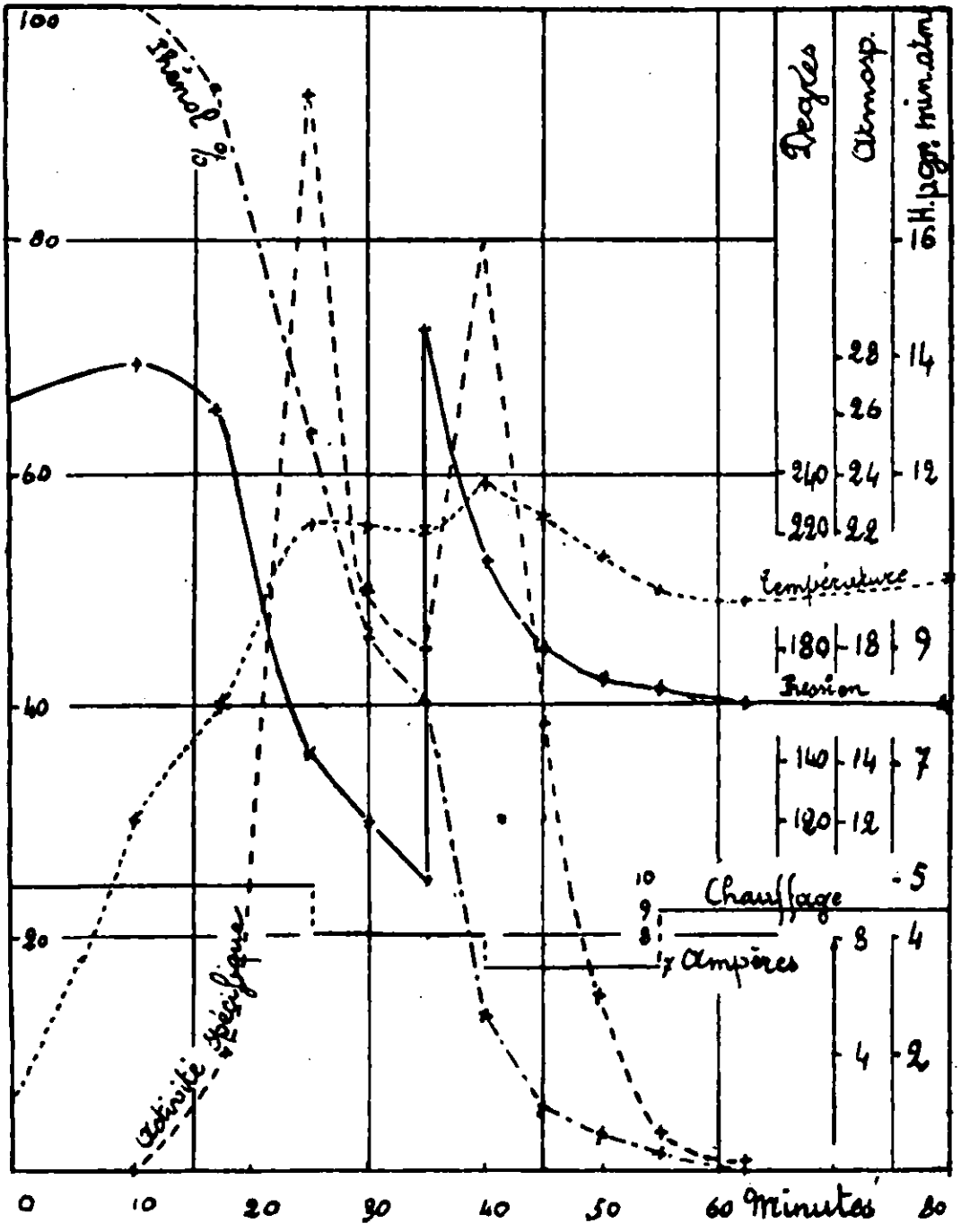
Évidemment, la détermination pourrait être plus juste en opérant sous pression constante et en déterminant l'hydrogène absorbé au moyen d'un compteur, ce qui ramènerait au cas de la mesure sous la pression atmosphérique.

A titre d'indication, je vais donner les résultats obtenus dans un essai (560) fait avec le phénol (200 gr.) au moyen d'un nickel-carbonique (n° 423, 20 gr.).

L'appareil (n° 1) muni de sa nourrice fut chargé à froid à 26,5 atm. Le volume du gaz correspondait à 5 litres d'hydrogène absorbés par atmosphère de chute.

L'appareil fut chauffé et agité. Pendant la première période, l'action n'est pas sensible, elle s'amorce pendant la deuxième pour

devenir excessivement rapide à la troisième. Les 200 gr. de phénol absorbent ainsi 60 litres d'hydrogène en huit minutes et la température s'élève brutalement de 159 à 222° pendant ce laps de



Hydrogénation du phénol sous pression.

temps. L'absorption correspond à environ 20 cc. d'hydrogène absorbés par gramme de catalyseur, par minute et par atmosphère, pour une température moyenne de 190° et une pression moyenne de 20 atmosphères.

A la seconde charge, l'action est plus faible, bien que la température et la pression moyennes soient plus élevées, mais la teneur du phénol a considérablement baissé comme on peut le voir dans le tableau III qui renferme les différentes valeurs mesurées dans l'expérience ou calculées et notamment la teneur en phénol restant, déterminée d'après la formule :

$$\frac{H_t - H_a}{H_t + H_a\left(\frac{P_c}{P_p} - 1\right)} = \frac{H_t - H_a}{H_t + 0{,}06 H_a}$$

dans laquelle H_t et H_a sont le volume d'hydrogène total et le volume d'hydrogène absorbé depuis le début, P_c et P_p les poids moléculaires du cyclohexanol et du phénol.

Les résultats de cet essai consignés également sur les courbes montrent l'action excessive de la pression jointe à celle de la température et l'on comprend facilement, comme je le disais dès le début de ces recherches, qu'il est très facile, en grand, de régler une telle réaction par le choix judicieux des conditions de température et de pression.

Hydrogénation du phénol. — Je n'ai pas obtenu de bons résultats, ni avec l'acide phénique liquide brut, ni même avec l'acide ambré à 95 0/0 de phénol. Pratiquement, il y aurait intérêt à utiliser directement ces produits, après purification, pour la fabrication du cyclohexanol.

Le phénol neige et le phénol cristallisé donnent de très bons résultats. On se trouve dans de bonnes conditions pratiques en opérant aux environs de 100 à 150° et sous la pression de 1 à 15 atmosphères.

Dans ces conditions, le cyclohexanol obtenu est rigoureusement pur et absolument exempt de cyclohexène et de cyclohexanone.

Bien entendu, rien n'empêche de modifier encore ces conditions, mais l'on conçoit facilement que pour une fabrication importante, pour des appareils de grandes dimensions, on est tenu par les facteurs pression et température, d'autant plus que le facteur essentiel de la bonne opération est l'agitation énergique destinée à renouveler fréquemment les surfaces de contact entre le gaz et le catalyseur en poudre impalpable imprégné du liquide réagissant.

Une petite quantité de catalyseur suffit pour obtenir une bonne préparation, comme le montre l'exemple suivant :

700 grammes de phénol (essai n° 419) ont été mélangés avec 7 grammes de catalyseur (381) et soumis à l'hydrogénation à une

température de 150-160° dans l'appareil n° 1 (*Bull. Soc. Chim.*, 4e série, t. 15, p. 554; 1914). 320 litres d'hydrogène ont été absorbés en 10 heures (7 charges à 25 atmosphères) et le lendemain 190 litres ont été absorbés en 10 heures également. La transformation est intégrale et le cyclohexanol se prend en masse par refroidissement (le produit brut fond vers 7°).

On a intérêt, pour accélérer la réaction, de mettre une plus forte quantité de catalyseur; en petit, la dépense est insignifiante, en grand, la filtration dans l'appareil même est excessivement facile grâce à la pression résiduaire de l'hydrogène et le catalyseur peut ainsi servir jusqu'à épuisement complet. On admet, en principe, qu'un bon catalyseur doit être éliminé lorsque la vitesse d'hydrogénation est moitié de ce qu'elle était avec le catalyseur neuf.

L'essai suivant (n° 343) donne l'exemple d'une série d'opérations faites avec l'appareil n° 2 permettant la filtration du catalyseur (*loc. cit.*, p. 554).

L'appareil a été rempli avec 700 gr. de phénol et 40 gr. de nickel-vif (336) puis mis à chauffer et chargé à 20 atmosphères. Après 45 minutes d'agitation, la température atteignait 150° et la pression était tombée à 4,5 atmosphères, ce qui correspondait à une absorption de 60 litres d'hydrogène, l'appareil est rechargé et l'opération continuée ainsi. A la fin de la journée, le liquide est filtré, l'appareil chargé à nouveau de phénol est remis en marche le lendemain matin. Neuf opérations ont été faites, chacune durant une journée; l'appareil était chargé de six à huit fois vers 25 atmosphères et chauffé vers 150° La vitesse d'absorption sensiblement constante pendant les six premiers jours se ralentit progressivement et la dernière opération demanda trois jours. Le tableau ci-dessous donne pour chaque jour la quantité absorbée, la durée de chaque opération étant de 10 heures environ.

Jours.	Phénol.	Hydrogène absorbé.
1er	700 gr.	490 litres
2e	700	450 —
3	700	450 —
4	700	470 —
5	700	470 —
6	700	440 —
7	700	390 —
8	700	350 —
9	700	260 —
10	0	160 —
11	0	80 —

D'après cela, les 6.300 gr. de phénol ont absorbés environ 4.000 litres d'hydrogène soit environ 90 0/0 de la théorie.

Pour éliminer le phénol le mieux est de laver le produit brut à l'eau alcaline (1), puis de le soumettre à la distillation, il passe d'abord de l'eau entraînant une certaine quantité de cyclohexanol, puis le thermomètre monte rapidement et la presque totalité du cyclohexanol distille entre 160 et 161°. On obtient ainsi finalement environ 5.500 gr. de cyclohexanol pur et 500 gr. du produit de tête, de queue ou humide à traiter dans l'opération suivante :

Le cyclohexanol présente les caractéristiques suivantes : $Eb_{760} = 160°5$; $D_4^{15} = 0,950$; P. S. = 23°,5.

Le catalyseur restant à la fin de l'opération a été lavé à l'alcool et mis à sécher. Il est excessivement léger et présente l'apparence du noir de fumée. Il n'est pas pyrophorique, mais il est excessivement oxydable ; lorsqu'on le chauffe, simplement en un point, l'incandescence gagne immédiatement toute la masse.

Ce catalyseur épuisé est beaucoup plus léger que le catalyseur actif initial. C'est un fait sinon général, tout au moins fréquent. Un gramme de catalyseur a permis de traiter environ 150 gr. de phénol et de lui faire absorber environ 100 litres d'hydrogène.

Hydrogénation de l'orthocrésol. — L'opération suivante (183) a été faite exactement dans les mêmes conditions que l'opération 343 avec le phénol. J'ai fait seulement 3 charges, les deux premières avec 700 gr. et la troisième avec 565 gr. d'orthocrésol en utilisant 40 gr. de catalyseur (194) :

	Durée.	Hydrogène absorbé.	
	Heures.	litres.	0/0.
700 grammes	11,30	355	81
700 —	10	365	84
565 —	7	346	98

Les résultats de cette opération sont intéressants. La charge était faite à 25 atmosphères et renouvelée lorsque cela était nécessaire 5 à 6 fois dans la journée. La température était de 160-170°. L'activité du catalyseur a été en augmentant pendant les trois jours, de sorte, qu'en dernier, la pression est restée constante à 20 atmosphères durant les trois heures pendant lesquelles l'agi-

(1) Il y a lieu de remarquer que le cyclohexanol est miscible avec les solutions de phénate de sodium, dans certaines conditions de concentration. Cette miscibilité peut avoir certains inconvénients au point de vue du traitement et il faut y faire attention. D'autre part, le liquide concentré peut se prendre en une masse cristalline fondant à 62° dont je n'ai pas poursuivi l'étude.

tation a été continuée et à la température de 180°. Trois autres opérations portant sur 2 kg. ont donné des résultats analogues.

Le produit, filtré à chaque opération, est traité comme il a été dit pour le phénol; l'orthométhylcyclohexanol obtenu est pur. Il distille à 163-164°. Abstraction faite du peu de produit inutilisé que l'on retrouve, lorsque l'hydrogénation n'a pas été poussée à fond, le rendement est presque quantitatif.

Hydrogénation du métacrésol. — Une opération (169) sur 2 kgs de métacrésol a été faite en trois fois, comme l'opération 183 sur l'orthocrésol, elle a donné des résultats identiques. Le catalyseur employé (n° 175 — 20 gr.) a vu son activité augmenter au cours des trois essais. L'opération 517 a été faite en utilisant le nickel-formique. En 10 charges, 4.380 gr. de métacrésol ont été hydrogénés. Dans un premier essai fait avec 20 gr. de catalyseur (429) et 300 gr. de métacrésol, l'absorption a été lente; comme à la seconde charge l'activité ne paraissait pas augmenter, un second catalyseur de même nature mais provenant d'une opération différente (433) a été ajouté en même quantité. L'hydrogénation s'est effectuée normalement. A la fin de la série d'opérations, le catalyseur avait encore son activité normale, légèrement diminuée, après avoir passé par un maximum.

Le produit filtré à chaque opération a été traité comme il a été dit précédemment. Le métaméthylcyclohexanol obtenu distille à 170-171°.

La catalyseur lavé à l'alcool et séché était également très léger et très oxydable. Il était réduit à 18 gr. Indépendamment de ce qui avait pu rester dans le filtre de l'appareil, une certaine quantité s'était perdue au cours des filtrations successives. Il y a lieu de remarquer que, malgré cette perte importante, l'opération a marché normalement, de sorte que l'on peut admettre en dernier ressort que la petite diminution de la vitesse d'hydrogénation était due plutôt à la perte du catalyseur qu'à la diminution de son activité.

Hydrogénation du paracrésol. — L'opération 171, portant sur 2 kgs de paracrésol, a été faite dans les mêmes conditions que les opérations 169 et 183 en faisant quatre hydrogénations de 500 gr. et utilisant 20 gr. de nickel-vif (181).

L'hydrogénation du paracrésol se fait mieux que celle des dérivés ortho et méta, en se plaçant dans les mêmes conditions de température et de pression chacune des quatre hydrogénations a été intégralement terminée dans un temps compris entre 6 et 8 h.,

la différence tenant simplement à la régularité plus ou moins grande apportée dans la charge des appareils. La mesure plus ou moins grossière de l'hydrogène absorbé correspondait pour chacune des quatre opérations à 95-98 0/0 après une heure de marche à pression constante. Finalement on a trouvé une absorption de 1.250 litres d'hydrogène, au lieu de 1.300 demandés par la théorie pour 2 kg de crésol. On doit donc admettre, dans ces conditions que l'hydrogénation de la matière est intégrale.

L'opération 381 portait sur 5 kgs de paracrésol. Une première charge fut faite avec 500 gr. de matière première et 40 gr. de nickel-carbonique (360) fait depuis une huitaine de jours. L'hydrogénation ne fut pas très rapide. Pour la deuxième charge, l'hydrogénation fut incomplète (60 0/0) et dû être continuée le lendemain après que l'on eut ajouté un nickel-vif (20 gr. — 362) qui ne sembla pas modifier beaucoup la réaction. La faute était due à un manque d'agitation provenant d'un défaut de l'appareil. Lorsque tout fut remis en état, l'hydrogénation reprit sa marche normale et les 5 kgs de produit furent traités en 8 charges.

Le catalyseur (il représentait 1,2 0/0 du poids du crésol) avait conservé son activité normale à la fin de la huitième charge.

Il y a lieu de faire les mêmes remarques que précédemment au sujet du produit brut, du catalyseur et du traitement. Le paraméthylcyclohexanol obtenu distille à 170-171°.

N° 98. — Hydrogénation catalytique des liquides sous l'influence des métaux communs. VIII. — Naphtols; par MM. A. BROCHET et R. CORNUBERT.

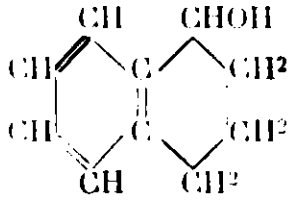
(11.10.1922.)

Historique. — L'hydrogénation des naphtols a déjà fait l'objet de plusieurs mémoires; en particulier les études poursuivies par Bamberger et Lodter (1), Bamberger et Bordt (2), Bamberger et Kitschelt (3), Jacobson et Turnbull (4) ont permis de préparer des tétrahydronaphtols, les recherches de Leroux (5) ont fait connaître les décahydronaphtols.

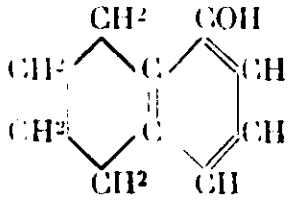
(1) *D. ch. G.*, 1890, t. **23**, p. 197.
(2) *D. ch. G.*, 1890, t. **23**, p. 215.
(3) *D. ch. G.*, 1890, t. **23**, p. 876 et 885.
(4) *D. ch. G.*, 1898, t. **31**, p. 896.
(5) *C. R.*, 1905, t. **140**, p. 590 et 953. — *Ann. Chem.* (8), 1910, t. **21**, p. [illegible]

La tétrahydrogénation des naphtols α et β permet *à priori* de concevoir 4 tétrahydronaphtols répondant aux formules suivantes :

Tétrahydronaphtols-α.

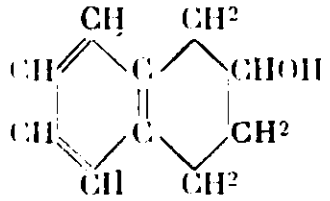


Alicyclique.

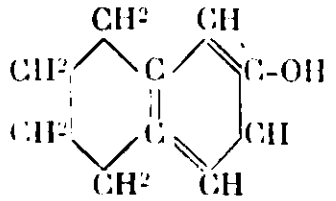


Aromatique.

Tétrahydronaphtols-β.



Alicyclique.



Aromatique.

Les études de Bamberger et de ses collaborateurs avaient été effectuées en hydrogénant les naphtols au moyen du sodium et de l'alcool amylique. Leurs expériences conduisirent à ce résultat que l'hydrogénation de l'α-naphtol ne donnait que l'*ac*-tétrahydronaphtol tandis que le β-naphtol engendrait l'*ar*- et l'*ac*-tétrahydronaphtols.

Les recherches de Leroux effectuées par la méthode de Sabatier-Senderens montrèrent cependant que le noyau alicyclique de l'α-naphtol était également susceptible de fixer de l'hydrogène, mais cet auteur prépara les décahydronaphtols et n'isola pas les termes intermédiaires.

L'hydrogénation des α et β-naphtols par l'hydrogène sous pression, en présence d'un catalyseur constitué par du nickel réduit, a permis par contre de préparer les quatre tétrahydronaphtols, ainsi que l'un de nous a déjà eu l'occasion de le signaler (1).

Nous allons, dans le présent mémoire, décrire la préparation des tétrahydronaphtols et indiquer leurs propriétés.

1° *Hydrogénation de l'α-naphtol.*

25 grammes d'oxyde de nickel provenant de la calcination de l'hydrocarbonate ont été réduits pendant 48 heures dans un courant

(1) *Bull. Soc. chim.* (4), 1918, t. **13**, p. 198.

d'hydrogène aux environs de 300°. Le catalyseur, correspondant à 20 grammes de nickel actif environ, a été introduit à l'abri de l'air dans 200 grammes d'α-naphtol fondu et le mélange soumis à l'action de l'hydrogène sous la pression de 15 kilogs par centimètre cube aux environs de 130°. L'absorption a été assez rapide; elle a été complète en quelques heures et correspondait à 95 0/0 de la quantité théorique calculée pour les dérivés tétrahydrogénés.

Le produit a été dissous dans l'alcool et filtré pour éliminer le nickel, l'alcool a été chassé au B.-M. et le résidu, traité par une lessive de soude étendue, puis épuisé à l'éther.

La solution sodique, traitée par l'acide chlorhydrique, donne par épuisement à l'éther et évaporation du solvant une trentaine de grammes d'une masse cristalline constituée par le dérivé naphtolique. L'alcool secondaire a été retiré de la première solution éthérée par évaporation du solvant et le résidu (165 gr.) a été soumis à une distillation fractionnée sous 16 mm. ce qui a donné :

Jusqu'à 139°	4 gr.
139-140°	139
140-150°	15
Résidu	15

L'hydrogénation de l'α-naphtol a donc donné 85 0/0 de l'alcool secondaire et 15 0/0 de dérivé phénolique.

Propriétés. — *L'ac-tétrahydro-α-naphtol* constitue un liquide assez visqueux, brunissant insensiblement au contact de l'air. Il bout à 139-140° (corr.) sous 17 millimètres.

Ses constantes sont les suivantes :

$D_4^{17} = 1,0896$; $n_D^{17} = 1,5671$; R. M. calc. pour $C^{10}H^{12}O$: $\overline{F}3 = 14,10$; trouvé : 14,37; E. M. = + 0,27

Préparé en 1912, cet alcool a été retrouvé en 1921, dans un parfait état de conservation; il présentait simplement une légère teinte rougeâtre. Le produit a distillé à la température voulue et possédait les constantes précédentes.

L'examen optique au réfractomètre de Pulfrich a montré que ce corps présente le phénomène de la dispersion anomale et donne un spectre privé de rouge.

Ce corps, alcool secondaire, engendre une phénylurétha[illegible] fondant à 121° constituée par de longues aiguilles groupées en houppes. L'analyse a donné les nombres suivants :

Analyse. — Matière, 0gr,1697; H^2O, 0gr,1020; CO^2, 0gr,4755. — Trouvé : H 0/0, 6,68; C 0/0, 76,42. — Théorie pour $C^{17}H^{17}O^2N$: H 0/0, 6,70; C 0/0, 76,40.

Pour préparer la phénylurethane nous avons introduit 4 gr. de substance dans un petit ballon chaud avec la quantité équivalente d'isocyanate de phényle. Le ballon a été ensuite scellé et le mélange a été abandonné à lui-même à la température du laboratoire. Au bout de 48 heures le contenu du ballon était pour ainsi dire pris en masse. Nous avions tout d'abord essayé de préparer la phénylurethane en introduisant les constituants dans un tube que nous scellions ensuite et que nous chauffions pendant 10 à 12 heures au B.-M. bouillant. Nous avons renoncé à ce mode opératoire car il y a alors formation de produits bruns qui gênent pour la purification.

L'ar-tétrahydro-α-naphtol, composé phénolique, est un produit solide fondant à 68° (corr.). (68°,5-69° d'après Bamberger et Lodter.)

2° *Hydrogénation du β-naphtol.*

Quatre opérations ont été faites dans les conditions indiquées pour l'α-naphtol, mais en chauffant vers 150°; deux opérations ont porté sur 200 grammes et deux sur 400 grammes de matière première. L'absorption de l'hydrogène a été très rapide; dans un essai sur 200 grammes la pression est tombée en 5 minutes de 15 à 2 atmosphères, puis en 10 minutes à 1/4 d'atmosphère. L'hydrogénation a été complète en quelques heures.

Dans tous ces essais l'hydrogénation s'est arrêtée bien nettement quand la quantité d'hydrogène correspondant aux dérivés tétrahydrogénés a été absorbée.

Dans le dernier essai nous avons cherché à fixer une nouvelle quantité d'hydrogène. L'appareil chargé à 9 atmosphères a été chauffé progressivement en 2 heures de la température ordinaire jusqu'au delà de 200°. la pression atteignait alors 16 atmosphères. A aucun moment il n'y a eu absorption de gaz.

Ces essais, tout au moins quant à la partie hydrogénation, ont été faits en décembre 1912; nous n'avons pas eu occasion de les reprendre depuis. Il serait intéressant de réaliser ainsi la préparation des décahydronaphtols. C'est une simple question de catalyseur.

La séparation des deux tétrahydro-β-naphtols a été effectuée en suivant le mode opératoire relaté pour celle des substances résultant de l'hydrogénation de l'α-naphtol, mais ici le dérivé naphtolique brut était formé d'un goudron se prenant en masse cristalline après plusieurs jours. Le produit cristallisé passé à la presse et constituant le dérivé phénolique représente environ 30 0/0 de

l'alcool secondaire; il distille à 150-155° sous 16 mm. L'hydrogénation du β-naphtol a donc fourni 75 0/0 d'alcool secondaire et 25 0/0 de dérivé phénolique.

L'influence du groupement hydroxyle qui favorise l'hydrogénation des liaisons éthyléniques dans le noyau benzénique, déjà signalée par l'un de nous (*loc. cit.*) se manifeste d'une façon très nette dans les naphtols. Le côté phénol étant plus facilement hydrogéné que le côté carbure, la proportion de tétrahydronaphtol alicyclique est, de ce fait, beaucoup plus importante que celle de tétrahydronaphtol aromatique. Peut-être même la position α est-elle favorisée plus que la position β, mais sur ce point la confirmation serait nécessaire.

Propriétés. — *L'ac-tétrahydro-β-naphtol* (1) est un liquide excessivement visqueux brunissant peu à peu au contact de l'air. Ses constantes sont les suivantes :

Eb_{20} = 144°,5-146°,5 (corr.) (Pickard et Littlebury, 145-148°) (2)

Eb_{53} = 172°,6-173°,5 (corr.) (Bamberger et Lodter, 176°,5-178°)

D_4^{17} = 1,0715; n_D^{17} = 1,5523; R. M. calc. pour $C^{10}H^{12}O$: F = 44,1

trouvé : 44,16; E. M. + 0,06

Ce corps, préparé en 1912, a été retrouvé assez fortement altéré et très fortement coloré. Malgré de nombreux fractionnements, on n'a obtenu qu'un produit passant de 1 à 3° au-dessus du point d'ébullition indiqué et dont les constantes se rapprochaient d'autant plus de celles trouvées en 1912 que le fractionnement était plus avancé. Ce corps donne un spectre normal.

Quoi qu'il en soit, on peut remarquer la différence des exaltations moléculaires trouvées pour les deux isomères :

Isomère-α.....	+ 0,27
Isomère-β.....	+ 0,06

Si l'on note que dans l'isomère α le groupe OH est en position conjuguée par rapport à une liaison double, on a là un fait conforme aux idées de Brühl sur les effets optiques des radicaux « non saturés » et du groupe OH en particulier (3).

La phényluréthane, constituée par de belles aiguilles groupées en houppes, fond à 99°. Elle a été préparée par le procédé indiqué

(1) Ce corps a été dédoublé par Pickard et Kenyon, *Journ. chem. Soc.*, t. 101, p. 1427. Isomère gauche F. 50°. Eb_{17} = 141°. Isomère droit F. 67°.

(2) Pickard et Littlebury, *Journ. chem. Soc.*, 1906, t. 89, p. 1254, 57.

(3) Brühl, *D. ch. G.*, 1907, t. 4, p. 878 et 1158.

précédemment pour la phényluréthane de l'ac. tétrahydro-α-naphtol.

L'ar-tétrahydro-β-naphtol constitue un solide présentant une grande tendance à la surfusion, ainsi que l'a d'ailleurs constaté Bamberger, et fondant à 57°,5 (58° d'après Bamberger et Kitschelt)

(École de Physique et de Chimie Industrielles de Paris.)

N° 99. — L'action des alcools sur l'α-bromobenzalacétophénone. Formation de divers composés saturés ou éthyléniques ; par MM. Ch. DUFRAISSE et P. GÉRALD.

(25.9.1922.)

L'objet de nos recherches se rattache à la question des formes tautomères du dibenzoylméthane qui avait été soulevée par Wislicenus (1). Ce savant avait, en effet, décrit un composé qu'il considérait comme la forme cétonique vraie du dibenzoylméthane :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}C^6H^5$$

le dibenzoylméthane anciennement connu devant se voir attribuer la forme céto-énolique :

$$C^6H^5\text{-}COH=CH\text{-}CO\text{-}C^6H^5$$

L'un de nous (2) avait signalé précédemment que le composé décrit par Wislicenus ne devait pas être une dicétone.

Il nous a paru d'autant plus intéressant d'élucider la nature du soi-disant dibenzoylméthane vrai que les propriétés de ce corps constituaient une exception remarquable dans l'histoire des dicétones β et de leurs transformations tautomériques (3).

Dès nos premières expériences nous avons acquis la conviction que le produit obtenu par Wislicenus correspondait, non à la composition du dibenzoylméthane $C^{15}H^{12}O^2$, admise par ce savant, mais à celle du composé $C^{17}H^{16}O^2$, contenant une molécule d'alcool éthylique.

Les recherches bibliographiques, effectuées à cette occasion, nous ont révélé que d'autres auteurs avaient, eux aussi, conclu à la présence dans le composé de Wislicenus d'un reste éthoxyle

(1) *Lieb. An.*, 1899, t. **308**, p. 219.

(2) Ch. Dufraisse, *C. R.*, 1920, t. **171**, p. 1062.

(3) Voir à ce sujet les nombreux mémoires publiés, en particulier, par K. H. Meyer.

C^2H^5O (1). Malgré la concordance des vues il nous a paru que le sujet appelait de nouvelles études. En effet : 1° les auteurs précités avaient adopté pour le produit originel, l'α-bromobenzalacétophénone, la formule $C^6H^5.CO-CH=CBr-C^6H^5$, alors que la formule exacte est $C^6H^5.CO-CBr=CH-C^6H^5$ (2), fait qui s'accorde mal avec la constitution admise pour le dérivé éthoxylé ; 2° si le soi-disant dibenzoylméthane était, en réalité, un composé éthoxylé, il aurait dû être facile d'obtenir une série de composés analogues, en substituant, dans la préparation, une série d'alcools à l'alcool éthylique utilisé par Wislicenus. Or, plusieurs auteurs (3) ont essayé de préparer le dérivé méthoxylé, et, malgré des recherches très minutieuses, ils ne paraissent pas avoir réussi à obtenir un composé bien défini (4).

Établir par des faits nouveaux la nature du soi-disant dibenzoylméthane, fixer le mécanisme de sa formation et confirmer les résultats obtenus par la préparation de composés analogues, tel est le but du présent travail.

a) Nature du soi-disant dibenzoylméthane vrai.

Une observation très attentive des conditions de la formation donne déjà de sérieuses présomptions en faveur de l'hypothèse que ce produit retient de l'alcool : alors que la présence d'eau est indispensable pour l'obtention d'un composé dicétonique :

$$C^{15}H^{11}OBr + H^2O = C^{15}H^{12}O^2 + HBr$$

on constate que les rendements s'élèvent quand diminue la teneur en eau du mélange réagissant, et deviennent même très bons en *l'absence complète d'eau*, c'est-à-dire si l'on remplace la potasse alcoolique par une solution d'éthylate de sodium dans l'alcool absolu.

(1) Ruhemann et Watson, *Chem. Soc.*, 1904, t. **85**, p. 456. — Sluiter, *Rec. Trav. Ch. P.-B.*, 1905, t. **24**, p. 371. — R. D. Abell, *Chem. Soc.*, 1912, t. **101**, p. 989.

(2) E. P. Kohler et P. M. Johnstin, *Am. chem. Journ.*, 1905, t. **33**, p. 5. — Ch. Dufraisse, *loc. cit.*

(3) F. J. Pond, O. P. Maxwell et G. M. Norman, *Am. chem. Soc.*, 188 t. **21**, p. 965. — F. J. Pond, H. J. York et B. L. Moore, *Am. chem. Soc.*, 1901, t. **23**, p. 792 — R. D. Abell surtout, qui s'est livré sur ce point à une étude très approfondie.

(4) Postérieurement à ces diverses publications Widmann, *D. ch. G.*, 1916, t. **49**, p. 477, s'était nettement prononcé en faveur des anciennes conceptions de Wislicenus, mais, dans un mémoire ultérieur, *D. ch. G.*, 1916, t. **49**, 1023, il paraît s'être rangé à l'opinion émise par Ruhemann et Watson.

La composition centésimale trouvée s'accorde mieux avec la formule $C^{17}H^{16}O^2$ (composé éthoxylé) qu'avec la formule de Wislicenus $C^{15}H^{12}O^2$ (composé dicétonique) :

Si l'on admet la constitution suivante :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH{=}\underset{\underset{OC^2H^5}{|}}{C}\text{-}C^6H^5$$

on peut expliquer très simplement non seulement les réactions spéciales du composé mais même celles qui l'apparentent au dibenzoylméthane. On voit en effet qu'une hydrolyse, vraisemblablement facile, doit le transformer en dibenzoylméthane.

Enfin ce composé a été identifié avec l'éthylate de benzoylphénylacéthylène que l'on obtient, suivant une réaction générale due à MM. Ch. Moureu et Brachin (1), par l'action de l'éthylate de sodium sur le benzoylphénylacétylène :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}C{\equiv}C\text{-}C^6H^5 \xrightarrow{+\,C^2H^5OH} C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH{=}\underset{\underset{OC^2H^5}{|}}{C}\text{-}C^6H^5$$

Nous estimons donc, d'accord en cela avec nos devanciers, que le soi-disant dibenzoylméthane vrai de Wislicenus n'est autre que la β-éthoxybenzalacétophénone :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH{=}\underset{\underset{OC^2H^5}{|}}{C}\text{-}C^6H^5$$

b) Mécanisme de la formation de la β-éthoxybenzalacétophénone.

1° La réaction de Wislicenus revient ainsi à enlever un atome de brome et à fixer le groupement $-OC^2H^5$; mais on remarquera que le reste $-OC^2H^5$ n'a pas pris, dans la molécule, la place qu'occupait Br :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CBr{=}CH\text{-}C^6H^5 \rightarrow C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH{=}C(OC^2H^5)\text{-}C^6H^5$$

Il y a là une anomalie curieuse (2) ; nous avons cherché à en fournir une explication rationnelle.

(1) *Bull. Soc. Chim.* (3), 1905, t. **33**, p. 139.

(2) L'atome de brome de l'α-bromobenzalacétophénone est peu réactif et, en particulier, ne se prête guère aux réactions de substitution (Ch. Dufraisse, *Ann. de Chim.* (9), 1922, t. **17**, p. 190) ; il semble que la protection du groupement électro-négatif C^6H^5-CO- le mette à l'abri de l'attaque par les agents

La réaction de Moureu et Brachin permettait d'envisager une solution satisfaisante de ce problème; tout d'abord perte de HBr avec formation de benzoylphénylacétylène, puis fixation d'alcool sur la liaison acétylénique :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CHBr\text{=}CH\text{-}C^6H^5 \xrightarrow{-HBr} C^6H^5\text{-}CO\text{-}C\equiv C\text{-}C^6H^5$$

$$\xrightarrow{+C^2H^5OH} C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH\text{=}C(OC^2H^5)\text{-}C^6H^5$$

L'expérience mentionnée ci-dessus donnait toute vraisemblance à cette interprétation des faits (1), mais une étude plus approfondie nous a contraints à la rejeter;

2° A la suite d'un grand nombre d'essais, nous avons réussi à scinder en deux phases bien distinctes la réaction de Wislicenus.

Dans une première phase, l'éthylate de sodium, agissant comme catalyseur, détermine la fixation d'une molécule d'alcool sur la double liaison avec formation d'un composé saturé nouveau, l'α-bromo-β-éthoxybenzylacétophénone :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CHBr\text{=}CH\text{-}C^6H^5 \xrightarrow{+C^2H^5OH} C^6H^5\text{-}CO\text{-}CHBr\text{-}CH(OC^2H^5)\text{-}C^6H^5$$

Dans une seconde phase, l'éthylate de sodium, entrant en réaction, élimine HBr et crée, de nouveau, une liaison éthylénique :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CHBr\text{-}CH(OC^2H^5) \xrightarrow{-HBr} C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH\text{=}C(OC^2H^5)\text{-}C^6H^5$$

Le composé saturé intermédiaire a été obtenu en quantités importantes et étudié avec détail.

c) Action de divers alcools sur la bromobenzalacétophénone.

Nous avons confirmé les résultats précédents en préparant divers dérivés correspondant aux deux types décrits ci-dessus : type saturé

chimiques. Cependant cette protection ne doit pas toujours être nécessairement efficace; des substitutions directes d'un atome de brome semblablement placé ont été obtenues en série grasse (H. Pauly et H. Lieck, *D. ch. G.*, 1900, t. 33, p. 500. — H. Pauly et H. v. Berg, *D. ch. G.*, 1901, t. **34**, p. 2168. — E. Blaise, *Bull. Soc. Chim.* (3) 1905, t. **33**, p. 48.

En position β par rapport au groupement C^6H^5-CO-, l'atome de brome est beaucoup plus mobile. — Ch. Dufraisse, *loc. cit.*

(1) Cette interprétation avait été envisagée par Ruhemann et Watson puis par Kohler et Johnstin, sans que ces auteurs l'aient, du reste, soumise à la vérification expérimentale.

C^6H^5-CO-CHBr-CH-C^6H^5, type éthylénique : C^6H^5-CO-CH=C-C^6H^5
| | |
O-R OR

A cet effet, nous avons remplacé, dans les réactions précédentes, l'alcool éthylique par quelques alcools empruntés aux premiers termes de la série grasse saturée. Nous pensons que ces exemples suffisent à démontrer le bien-fondé de nos hypothèses; de toute façon les particularités qu'ils ont offertes et qui sont détaillées ci-dessous contribueront à éclairer le mécanisme des transformations qui se produisent dans la réaction de Wislicenus.

Voici le tableau des composés obtenus :

A. — *Type saturé*

C^6H^5-CO-CHBr-CH-C^6H^5 (1)
|
O-R

I. — *Chaîne normale.* — Composés où R est un groupement :

1° Méthylique.....	Cristaux blancs fus.		76-77°
2° Éthylique.....	—	—	60-61°
3° Propylique.....	—	—	95-96°
4° Butylique.....	—	—	81-82°

II. — *Chaîne ramifiée.* — Composé où R est un groupement :

5° Isobutylique	Cristaux blancs fus.	110-111°

B. — *Type éthylénique*

C^6H^5-CO-CH=C-C^6H^5
|
OR

I. — *Chaîne normale.* — Composés où R est un groupement :

1° Méthylique.....	Cristaux blanchâtres fus.		65-66°
2° Éthylique.....	—	—	77-78°
3° Propylique.....	—	—	59-60°
4° Butylique.....	Liquide jaunâtre		

II. — *Chaîne ramifiée.* — Composé où R est un groupement :

5° Isobutylique.....	Cristaux blanchâtres fus.	55-56°

III. — *Chaîne normale.* — Composé où R est un groupement :

6° Propylique secondaire ..	Cristaux blanchâtres fus.	47-49°

(1) Les composés de ce type doivent être rapprochés de ceux qu'ont obtenus, indépendamment les uns des autres F. J. Pond et A. S. Schoffstal, *Am. chem. Soc.*, 1900, t. **22**, p. 658 et A. Werner, *D. ch. G.*, 1906, t. **39**, p. 27.

Les corps répondant au type A (saturé) sont blancs, les corps répondant au type B (éthylénique) ont une teinte jaune très légère.

Si l'on compare entre eux, dans chacun des deux groupes, les points de fusion des termes primaires à chaîne normale, on remarque des irrégularités qui correspondent, dans un cas, à l'alternance ordinaire des termes successifs d'une série (1), et dans l'autre, à l'alternance inverse.

Il est intéressant d'examiner de près dans les deux groupes, groupe du type A (saturé) et groupe du type B (éthylénique), le cas des dérivés éthoxylés; alors que, dans le premier groupe, le point de fusion du dérivé éthoxylé est le plus bas, dans le second groupe, au contraire, le point de fusion du dérivé éthoxylé est le plus élevé. En conséquence, dans le second groupe, le composé éthoxylé sera, *a priori*, le composé qui apparaîtra le plus aisément par cristallisation spontanée, dans un mélange réactionnel: ainsi s'expliquerait à la fois pourquoi ce corps a été si facilement obtenu autrefois et pourquoi ses homologues ont pu mettre en échec les efforts des expérimentateurs qui nous ont précédé. Cette raison nous semble d'autant plus admissible que les composés de cette catégorie manifestent une paresse marquée à la cristallisation; la cristallisation spontanée ne se produit ici que lorsque le corps a été obtenu d'emblée dans un état de pureté assez grand, car le fractionnement par rectification est insuffisant pour écarter les impuretés. C'est ce qui a pu être réalisé, dans presque tous les cas (l'alcool butylique normal a fait exception), non par la réaction de Wislicenus, mais par la réaction de Moureu et Brachin (fixation d'alcool sur le benzoylphénylacétylène) ; une première amorce cristalline étant ainsi préparée, l'obtention du produit par la réaction de Wislicenus n'offre généralement pas de difficulté spéciale.

A chaque formule du type A (saturé) comme à chacune de celles du type B (éthylénique) correspond une paire d'isomères stéréochimiques. Nous nous sommes occupés de la recherche de ces isomères, mais malgré des observations attentives et des essais appropriés nous n'avons réussi à les obtenir dans aucun cas (2).

Dans la liste des corps du type A (saturé) que nous avons préparés, on ne rencontre pas de dérivés des alcools secondaires.

(1) A propos de cette observation il convient de rappeler les intéressantes considérations de TIMMERMANS sur l'alternance des points de fusion, *Bull. Soc. chim. Belg.*, 1921, t. **30**, p. 89.

(2) SLUITER, *loc. cit.*, a décrit deux corps qui pourraient être considérés comme les isomères stéréochimiques, l'un, F. — 11° environ de la méthoxy

nous avons cependant essayé de fixer sur la bromobenzalacétophénone les alcools propylique et butylique secondaires. Quelles que soient les conditions des expériences nous n'avons observé d'autre alternative que l'une des deux suivantes : ou bien l'on retrouve intacts les réactifs opposés les uns aux autres, ou bien l'on obtient les produits de destruction du composé cherché. Une telle différence entre les alcools primaires et les alcools secondaires est assez surprenante; leurs modes d'action seraient-ils complètement dissemblables? Nous ne le pensons pas et nous basons notre opinion sur l'observation de ce qui se passe dans la série des alcools primaires. On verra plus loin, en effet, et c'est l'une des principales difficultés de nos recherches, que la réaction d'addition ne peut pas être saisie en dehors d'un intervalle de température assez restreint; en dessous, le produit d'addition ne se forme pas, au-dessus il est détruit rapidement. Les températures extrêmes et leur écart varient avec chaque alcool. Rien ne s'oppose donc à ce que l'on puisse admettre, *a priori*, que pour certains alcools ces températures extrêmes se rapprochent l'une de l'autre au point de se confondre, ou même se trouvent inversées, de telle sorte que la température optima d'addition soit supérieure à la température à laquelle le composé formé se détruit. Dans l'une ou l'autre conjecture, le terme intermédiaire échappera nécessairement aux investigations. Tel est, sans doute, le cas des alcools secondaires. Mais, à part le fait que le terme intermédiaire n'est pas isolable, la réaction doit suivre ici le même cours que dans les autres cas, puisque l'on aboutit au même dérivé, la β-alcoxybenzalacétophénone; du moins nous nous en sommes assurés dans un exemple, celui de l'alcool propylique secondaire. Le phénol, que nous n'avons pas réussi à fixer sur la bromobenzalacétophénone, donnerait lieu aux mêmes observations.

Abell souligne, à plusieurs reprises, qu'il a constaté, dans la préparation de l'éthoxybenzalacétophénone la formation de benzalacétophénone C^6H^5-CO-CH=CH-C^6H^5. Nous ne croyons pas devoir partager à ce sujet l'opinion de cet auteur; la réduction de la bromobenzalacétophénone C^6H^5-CO-CBr=CH-C^6H^5, surtout dans un milieu peu réducteur, nous paraît invraisemblable (voir note 1 paragraphe *b*). Abell a caractérisé la benzalacétophénone par le dibromure C^6H^5-CO-CHBr-CHBr-C^6H^5 qu'il obtient en traitant par

benzylacétophénone et l'autre, F. 61° de l'éthoxybenzylacétophénone; notons toutefois qu'Abell (*loc. cit.*) n'a pu retrouver ces substances et que nous n'avons pas réussi à les obtenir. Des renseignements complémentaires seraient indispensables.

le brome les huiles résiduelles de la préparation. Nous supposons que le dibromure provient, non pas de la fixation de Br^2 sur la cétone éthylénique, mais de l'action de HBr sur le composé saturé $C^6H^5\text{-}CO\text{-}CHBr\text{-}CH(OC^2H^5)\text{-}C^6H^5$ (voir partie expérimentale) dont une petite partie aurait échappé à l'attaque par l'alcali. Quant à la production d'acide bromhydrique, elle s'explique très simplement par l'action bien connue de Br^2 sur le dibenzoylméthane, toujours présent dans ces huiles :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}C^6H^5 \xrightarrow{+\,Br^2} C^6H^5\text{-}CO\text{-}CHBr\text{-}CO\text{-}C^6H^5 + HBr$$

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. Fixation des alcools primaires sur l'α-bromobenzalacétophénone. Préparation des α-bromo-β-alcoxybenzylacétophénones.

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CHBr\text{-}CH(OR)\text{-}C^6H^5$$

L'α-bromobenzalacétophénone peut fixer une molécule d'alcool en donnant un dérivé saturé, l'α-bromo-β-alcoxybenzylacétophénone.

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CBr{=}CH\text{-}C^6H^5 \xrightarrow{+\,ROH} C^6H^5\text{-}CO\text{-}CHBr\text{-}CH(OR)\text{-}C^6H^5$$

On utilise comme catalyseur le dérivé sodé de l'alcool mis en œuvre. Les alcools secondaires et les phénols n'ont pas donné la réaction.

Pour réussir à coup sûr cette réaction, dans le cas des alcools primaires, il convient de ne pas trop s'écarter d'une température optima, variable avec chaque alcool, et oscillant toujours entre des limites assez étroites; en dessous de ces limites, la réaction ne s'amorce pas, au-dessus, des réactions secondaires plus rapides détruisent le produit au fur et à mesure de sa formation.

Les essais ont porté sur les alcools méthylique, éthylique, propylique, butylique et isobutylique.

Nous donnerons tout d'abord quelques détails sur la préparation de l'α-bromo-β-éthoxybenzylacétophénone, qui a fait l'objet d'une étude plus étendue. Pour les autres composés, seules seront indiquées les particularités.

1° α-*Bromo-β-éthoxybenzylacétophénone.*

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CHBr\text{-}CH\text{-}C^6H^5$$
$$\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad |$$
$$\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad O\text{-}C^2H^5$$

A. *Préparation.*

a) *Influence de l'éthylate de sodium.* — La combinaison de la bromobenzalacétophénone avec l'alcool élhylique ne se produit que sous l'influence de l'éthylate de sodium. Cet agent ne parait d'ailleurs intervenir que comme catalyseur puisqu'il agit encore énergiquement à la dose de 1/10 de molécule pour une molécule de cétone. Toutefois, il est avantageux d'en utiliser une proportion plus forte, 1/4 de molécule environ, afin d'avoir une action plus rapide.

b) *La température optima.* — Au-dessous de — 10° il n'y a pas de réaction apparente, si la température s'élève au-dessus de 0°, on observe une attaque profonde du produit formé. Les progrès de cette attaque peuvent être suivis par des titrages d'acide bromhydrique. La température optima se trouve comprise entre — 5° et 0°.

c) *Influence de la concentration des réactifs.* — On opère en solution dans l'alcool éthylique absolu. La quantité de solvant doit être assez grande pour diluer suffisamment l'éthylate de sodium lequel, trop concentré, attaquerait énergiquement le produit formé ; il faut également se garder de dilutions trop grandes, sous peine d'atténuer à l'excès l'activité du catalyseur. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec des proportions d'alcool insuffisantes pour dissoudre à froid la totalité de la cétone traitée.

d) *Influence du temps de contact.* — Si l'on cherche à prolonger le contact des réactifs, en vue de réaliser une action plus complète, on constate, à partir d'un certain moment, qu'il se détruit autant de produit qu'il s'en forme, et si l'on insiste encore les rendements vont en diminuant. Eu se plaçant dans les conditions qui viennent d'être précisées, la durée de deux heures ne doit guère être dépassée.

e) *Technique.* — Dans un ballon muni d'un bouchon traversé par un thermomètre on introduit 50 grammes de bromobenzalacétophénone finement pulvérisée. Le récipient étant refroidi par immersion dans un mélange réfrigérant on y verse peu à peu en agitant la solution obtenue en dissolvant 1 gr. de sodium dans 200 cc. d'alcool absolu. On maintient le mélange entre — 5° et 0°

en agitant fréquemment. Il apparaît des cristaux blancs qui forment peu à peu une masse baignée de liqueur jaune. Après deux heures de contact, la réaction est arrêtée par addition d'eau glacée puis d'un léger excès d'acide acétique (10 0/0 environ). On reprend par l'éther et après lavage avec une solution saturée de bicarbonate de sodium et dessiccation sur SO^4Na^2 anhydre, on évapore.

Le résidu d'évaporation, purifié par trois cristallisations dans l'alcool absolu, se présente sous la forme de cristaux blancs fondant à 60-61°.

Le rendement obtenu est d'environ 65 0/0.

L'α-bromo-β-éthoxybenzylacétophénone, par évaporation lente de ses solutions alcooliques, cristallise en amas étoilés.

L'analyse de l'α bromo-β-éthoxybenzylacétophénone, — comme celle de tous les autres composés étudiés ici, — exige quelques précautions.

La combustion de ces substances, lorsqu'on l'effectue trop rapidement, conduit à un résultat exact pour l'hydrogène mais avec un déficit plus ou moins notable pour le carbone. Pour obtenir avec exactitude le pourcentage en carbone, il convient de chauffer très longuement la substance (8 à 10 heures) dans un courant très lent d'oxygène.

Analyse : combustion. — I. Subst., 0gr,3348; CO^2, 0gr,7.81; H^2O, 0gr,1556. — Trouvé : C 0/0, 60.95; H 0/0, 5.17. — II. Subst., 0gr,3451; CO^2, 0gr,7659; H^2O, 0gr,1583. — Trouvé : C 0/0, 60.84; H 0/0, 5.11. — Calculé pour $C^{17}H^{17}O^3Br$: C 0/0, 61.26; H 0/0, 5.10.

Dosage du brome. — I. Subst., 0gr,5480; AgBr, 0gr,3081. — Trouvé : Br 0/0, 23.92. — II. Subst., 0gr,1235; AgBr, 0gr,2365. — Trouvé : Br 0/0, 23.77. — Calculé pour $C^{17}H^{17}O^3Br$: Br 0/0, 24.02.

B. *Propriétés.*

a) Action de la chaleur. — Contrairement à ce que l'on aurait pu attendre d'une molécule aussi complexe et, par ailleurs, aussi fragile que celle de l'α-bromo-β-éthoxybenzylacétophénone, ce composé résiste bien à l'action de la chaleur et distille sans décomposition notable à 182-183° sous 3-4 mm. Il n'est donc pas surprenant qu'Abell en ait trouvé mêlé à l'éthoxybenzalacétophénone (voir partie théorique).

b) Action des alcalis. — Les alcalis agissent énergiquement même à froid, en enlevant du brome : cette action, dont la vitesse croît rapidement quand la température s'élève, constitue, comme on l'a vu, la principale difficulté de la préparation du produit. Les

composés qui prennent ainsi naissance ne paraissent pas être les mêmes suivant que l'on opère à froid ou à chaud. Dans le premier cas l'huile obtenue se transforme lentement à l'air en dibenzoylméthane, qui cristallise peu à peu, chauffée elle abandonne de l'alcool, vers 100°, en donnant l'éthoxybenzalacétophénone : en raison de son instabilité, cette huile n'a pas pu être étudiée d'une manière approfondie, nous supposons qu'elle contient surtout le dérivé diéthoxylé :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}C(OC^2H^5)^2\text{-}C^6H^5$$

Dans le second cas, c'est-à-dire à chaud, l'action est immédiate et il se forme directement l'éthoxybenzalacétophénone qui peut être préparée par ce moyen.

c) Action de l'acide bromhydrique. — L'acide bromhydrique déplace facilement le reste éthoxylé en donnant le dibromure de la benzalacétophénone, fus. 159°, suivant l'équation :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CHBr\text{-}\underset{\underset{OC^2H^5}{|}}{CH}\text{-}C^6H^5 + HBr$$
$$= C^6H^5\text{-}CO\text{-}CHBr\text{-}CHBr\text{-}C^6H^5 + C^2H^5OH$$

Jointe à la précédente, cette réaction permet de fixer définitivement la place du groupement éthoxy dans la molécule, et, par suite, de confirmer la constitution admise pour cette dernière d'après son mode de formation.

On fait passer lentement HBr dans la solution éthérée du produit, maintenue à basse température (— 10° environ). Bien que le dibromure formé soit presque insoluble dans l'éther, on n'observe pas de précipitation, même après un essai d'amorçage : la précipitation n'est obtenue que par addition d'eau et se produit alors avec un vif échauffement. Nous avons supposé, pour expliquer ce phénomène, qu'une seconde molécule d'acide bromhydrique entrait en combinaison pour donner le dérivé

$$\begin{array}{c} C^6H^5\text{-}C\text{-}CHBr\text{-}CHBr\text{-}C^6H^5 \\ \diagup\!\!\diagdown \\ Br \quad OH \end{array}$$

facilement décomposable par l'eau ; en fait, ainsi que nous l'avons vérifié, le dibromure de benzalacétophénone, insoluble dans l'éther, entre immédiatement en solution dans ce solvant, si l'on soumet la suspension à l'action de HBr gazeux et se précipite de nouveau sous l'action de l'eau.

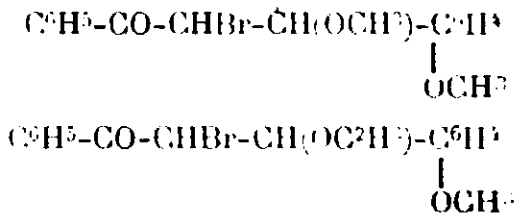
Les cristaux, après purification, ont été identifiés avec ceux du dibromure obtenu directement à partir de la benzalacétophénone.

C) Essai de l'obtention de l'isomère stéréochimique.

L'α-bromo-β-éthoxybenzylacétophénone, comme d'ailleurs chacun des composés décrits ci-dessous, peut exister sous deux formes stéréo-isomériques. Quelques expériences ont été faites en vue d'obtenir la deuxième forme de l'α-bromo-β-éthoxybenzylacétophénone; elles n'ont pas conduit au résultat recherché.

a) La fixation de l'alcool éthylique absolu sur la bromobenzalacétophénone en présence de traces d'acides n'a pu être effectuée et la bromobenzalacétophénone se retrouve inaltérée à la fin de l'expérience.

b) F. J. Pond et A. S. Schoffstal (1), d'une part, A. Werner (2), de l'autre, ont obtenu, par une méthode entièrement différente de celle que nous avons utilisée, deux composés analogues à ceux dont il est question ici :



Ils chauffaient le dibromure correspondant C^6H^5-CO-CHBr-CHBr-C^6H^4-OCH^3 avec l'alcool méthylique ou l'alcool éthylique : un atome de brome était directement remplacé par le reste méthoxy ou le reste éthoxy avec production d'acide bromhydrique. On vient de voir que nous avons réalisé, dans notre cas, la réaction inverse; toutefois il pouvait y avoir un équilibre entre les deux transformations opposées, ce qui nous eût permis de réaliser l'obtention de l'alcoxybromobenzylacétophénone d'une seconde manière, et peut-être d'accéder ainsi à l'autre isomère. Les essais conduits dans des conditions variées avec les deux dibromures de benzylacétophénone stéréoisomériques C^6H^5-CO-CHBr-CHBr-C^6H^5, n'ont abouti à aucun résultat intéressant (3).

2° *α-Bromo-β-méthoxybenzylacétophénone.*

Composé blanc cristallisé fondant à 76-77° ; obtenu avec un r...

(1) *Am. chem. Soc.*, 1900, t. **22**, p. 658.

(2) *D. ch. G.*, 1906, t. **39**, p. 27.

(3) E. J. Pond, H. J. York et B. L. Moore, *Am. chem. Soc.*, 1901, t. 23, p. 192, ont essayé, sans plus de succès, la même réaction.

dement de 89 0/0 environ par action de 4 gr. de Na (1 mol.) dissous dans 250 cc. d'alcool méthylique sur 30 gr. de bromobenzalacétophénone.

Intervalle optimum de formation — 8° à — 5° environ.

Purifié par cristallisation dans l'alcool méthylique.

Analyse. — Subst., 0gr,3360; CO^2, 0gr,7875; H^2O, 0gr,1442. — Trouvé : C 0/0, 59.71 ; H 0/0, 4.75. — Calculé pour $C^{16}H^{15}O^2Br$: C 0/0, 60,18 ; H 0/0, 4.70.

Dosage du brome. — I. Subst., 0gr,5417 ; AgBr, 0gr,3162. — Trouvé : Br 0/0, 24.84. — II. Subst., 0gr,5455 ; AgBr, 0gr,3191. — Trouvé : Br 0/0, 24,89. — Calculé pour $C^{16}H^{15}O^2Br$: Br 0/0, 25.07.

3° α-*Bromo-β-propioxybenzylacétophénone.*

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CHBr\text{-}\underset{\underset{OC^3H^7}{|}}{CH}\text{-}C^6H^5O$$

Composé blanc cristallisé fondant à 95-96°, obtenu avec un rendement de 82 0/0 environ par l'action de 2 gr. de sodium dissous dans 120 cc. d'alcool propylique sur 30 gr. de bromobenzalacétophénone.

Intervalle optimum de formation : — 5° à 0° environ.

Lors de la préparation de ce composé il est inutile de dissoudre dans l'éther la masse cristalline blanche obtenue après action du propylate de sodium. Il suffit, après neutralisation, de la déliter avec de l'eau glacée, de l'essorer et de la purifier par cristallisation dans l'alcool absolu.

Analyse : combustion. — I. Subst., 0gr,3678 ; CO^2, 0gr,8351 ; H^2O, 0gr,1838. — Trouvé : C 0/0, 62.01 ; H 0/0, 5.56. — II. Subst., 0gr,3605 ; CO^2, 0gr,8204 ; H^2O, 0gr,1786. — Trouvé : C 0/0, 62.07 ; H 0/0, 5.50. — Calculé pour $C^{18}H^{19}O^3Br$: C 0/0, 62.24 ; H 0/0, 5.47.

Dosage du brome. — I. Subst., 0gr,6477 ; AgBr, 0gr,3481. — Trouvé : Br 0/0, 22.88. — II. Subst., 0gr,5858 ; AgBr, 0gr,3160. — Trouvé : Br 0/0, 22.96. — Calculé pour $C^{18}H^{19}O^3Br$: 23.05.

4° α-*Bromo-β-butoxybenzylacétophénone.*

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CHBr\text{-}\underset{\underset{OC^4H^9}{|}}{CH}\text{-}C^6H^5$$

Composé blanc cristallisé fondant à 81-82°, obtenu avec un rendement de 82 0/0 environ par action de 2gr,40 de sodium dissous dans 120 cc. d'alcool butylique sur 30 gr. de bromobenzalacétophénone.

Intervalle optimum de formation : 0° à + 5° environ.

On n'a pas observé dans cette préparation la prise en masse de la bromobutoxybenzylacétophénone ; mais, par addition d'eau glacée, on peut la précipiter très facilement, à l'état cristallin, de sa solution alcoolique.

Analyse : combustion. — Subst., 0gr,3702 ; CO^2, 0gr,8519 ; H^2O, 0gr,1974. — Trouvé : C 0/0, 62.76 ; H 0/0, 5.92. — Calculé pour $C^{19}H^{21}O^2Br$: C 0/0, 62.[illegible] ; H 0/0, 5.81.

Dosage du brome. — I. Subst., 0gr,4770 ; AgBr, 0gr,2459. — Trouvé : Br 0/0, 21.93. — II. Subst. 0gr,5169 ; AgBr ; 0gr,2669. — Trouvé : Br 0/0, 21.[illegible]. — Calculé pour $C^{19}H^{21}O^2Br$: Br 0/0, 22.16.

5° α-*Bromo*-β-*isobutoxybenzylacétophénone*.

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CHBr\text{-}CH\text{-}C^6H^5$$
$$\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad |$$
$$\quad\quad\quad\quad\quad\quad OCH^2\text{-}CH\begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \end{cases}$$

Composé cristallisé blanc fondant à 110-111°, obtenu avec rendement de 80 0/0 environ par action de 2gr,40 de sodium dissous dans 120 cc. d'alcool isobutylique, sur 30 gr. de bromobenzalacétophénone. Intervalle optimum de préparation 0° à [illegible] environ.

Dans la préparation de ce composé, comme dans celle de l'α-bromo-β-propioxybenzylacétophénone, la masse cristalline obtenue n'a pas été dissoute dans l'éther mais essorée directement après traitement par l'eau glacée.

Analyse : combustion. — Subst., 0gr,3179 ; CO^2, 0gr,7317 ; H^2O, 0gr,1[illegible]. — Trouvé : C 0/0, 62.78 ; H 0/0, 5.812. — Calculé pour $C^{19}H^{21}O^2Br$: C 0/0, 6[illegible] ; H 0/0, 5.81.

Dosage du brome. — I. Subst., 0gr,5684 ; AgBr, 0gr,2914. — Trouvé : Br 0/0, 22.15. — II. Subst., 0gr,7037 ; AgBr, 0gr, 3641. — Trouvé : Br 0/0, 22.[illegible]. — Calculé pour $C^{19}H^{21}O^2Br$: Br 0/0, 22.16.

II. Essais de fixation des alcools secondaires et du phénol sur la bromobenzalacétophénone.

1° *L'action des alcools propylique et butylique secondaires*

Si l'on utilise, dans la réaction précédemment décrite, l'alcool propylique secondaire ou l'alcool butylique secondaire, on ne réussit pas à obtenir les composés saturés correspondants : ou les réactifs mis en présence ne réagissent pas, ou bien, si l'on élève la température, on constate l'apparition des produits de destruction du composé cherché.

2° *L'action du phénol.*

Le phénate de sodium, soit en présence d'alcool, soit simplenent en présence d'un excès de phénol n'a pas réagi à froid sur a bromobenzalacétophénone, ainsi que l'ont montré des titrages le bromure de sodium et de phénol.

III. Préparation des β-alcoxybenzalacétophénones.

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH{=}\underset{\underset{OR}{|}}{C}\text{-}C^6H^5$$

Les corps de cette catégorie peuvent être préparés par l'un des quatre procédés suivants :

a) Action à chaud d'un alooolate de sodium sur les deux dibromures de benzalacétophénone :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CHBr\text{-}CHBr\text{-}C^6H^5 \xrightarrow{+\,ROH\text{-}2HBr} C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH{=}\underset{\underset{OR}{|}}{C}\text{-}C^6H^5$$

b) Action à chaud d'un alcoolate de sodium sur l'α-bromobenzalacétophénone :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CHBr{=}CH\text{-}C^6H^5 \xrightarrow{+\,ROH\text{-}HBr} C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH{=}\underset{\underset{OR}{|}}{C}\text{-}C^6H^5$$

c) Action à chaud d'un alcoolate de sodium sur l'α-bromo-β-alcoxybenzylacétophénone correspondante :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CHBr\text{-}\underset{\underset{O\text{-}R}{|}}{CH}\text{-}C^6H^5 \xrightarrow{-\,HBr} C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH{=}\underset{\underset{O\text{-}R}{|}}{C}\text{-}C^6H^5$$

d) Action à chaud d'un alcoolate de sodium sur le benzoylphénylacétylène (réaction de Moureu et Brachin) :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}C{\equiv}C\text{-}C^6H^5 \xrightarrow{+\,ROH} C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH{=}\underset{\underset{OR}{|}}{C}\text{-}C^6H^5$$

Les essais ont porté sur les alcools méthylique, éthylique, propylique, butylique, isobutylique, et enfin sur l'alcool propylique secondaire.

Ici encore le dérivé éthoxylé a fait l'objet d'une étude plus étendue qui sera donnée comme type. Pour les autres composés seules les particularités seront indiquées.

Remarquons toutefois que les préparations *a*), *b*) et *c*) représentent en réalité les trois phases successives d'une seule et unique préparation, ainsi que nous l'avons établi dans la première partie de ce mémoire. Les circonstances décideront, dans chaque cas particulier, de l'intérêt qu'il peut y avoir à traiter directement le produit primitif (dibromure de benzalacétophénone) ou à préparer, au préalable, l'un ou l'autre des deux produits intermédiaires de la transformation.

Dans les cas difficiles, nous recommandons tout spécialement la méthode *d*) qui fournit d'emblée les produits les plus purs et, par suite, les plus aptes à cristalliser spontanément.

Les alcoxybenzalacétophénones sont des corps colorés en jaune pâle; ils subissent facilement l'hydrolyse, sous l'influence des acides dilués, en donnant naissance au dibenzoylméthane C^6H^5-CO-CH^2-CO-C^6H^5. Cette transformation a été réalisée dans chacun des cas étudiés ci-dessous.

1° β-*Éthoxybenzalacétophénone.*

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH{=}\underset{\underset{O\text{-}C^2H^5}{|}}{C}\text{-}C^6H^5$$

A. *Préparations.*

a) ***A partir du dibromure de benzalacétophénone.*** — On introduit dans un ballon 30 gr. de dibromure de benzalacétophénone et 150 cc. d'alcool absolu. Le mélange étant chauffé à l'ébullition, on ajoute peu à peu la solution obtenue en traitant $4^{gr},90$ de sodium par 150 cc. d'alcool absolu. La réaction est complétée par une ébullition de deux minutes. La liqueur, après addition d'acide acétique en léger excès, est aussitôt versée dans un litre d'eau. Le produit obtenu après les traitements habituels par l'éther est distillé sous une pression de 5 à 6 mm. A 209°, on recueille une huile qui cristallise facilement et que l'on purifie par l'alcool.

b) ***A partir de l'α-bromobenzalacétophénone.*** — Cette préparation a été étudiée principalement par Wislicenus et ses collaborateurs, par Ruhemann et Waston, Sluiter, D. Abell, au cours des travaux que nous avons mentionnés précédemment.

Après Sluiter et surtout Abell, nous avons reconnu l'utilité d'opérer en milieu aussi anhydre que possible. Nous préconisons

technique suivante qui diffère sensiblement de celle de nos evanciers.

30 gr. de bromobenzalacétophénone, dissous à l'ébullition dans 0 cc. d'alcool absolu, sont traités peu à peu par 2gr,5 de sodium teints dans 100 cc. d'alcool absolu. Après une minute d'ébullion, la réaction est arrêtée par l'addition d'acide acétique en léger xcès. L'opération est continuée comme dans le cas précédent.

c) A partir de l'α-bromo-β-éthoxybenzylacétophénone. — On raite ce composé par une molécule d'éthylate de sodium dans es mêmes conditions que celles qui viennent d'être décrites pour 'α-bromobenzalacétophénone.

d) A partir du benzoylphénylacétylène. — La fixation d'une nolécule d'alcool sur ce composé est particulièrement facile ; il suffit de dissoudre au bain-marie 10 gr. de benzoylphénylacétylène lans 25 cc. de solution d'éthylate de sodium contenant 0gr,11 de sodium (soit environ 1/10 de molécule d'éthylate de sodium pour ine molécule de cétone). On neutralise aussitôt par addition de la quantité calculée d'acide acétique.

L'addition d'alcool peut être produite sous l'influence de quantités bien moindres de solution alcaline ; c'est ainsi qu'elle est encore rapide avec seulement 1/50e de molécule d'éthylate de sodium. Il n'est donc pas avantageux d'utiliser de trop grandes quantités du réactif et de le faire agir longtemps à chaud. Dans les conditions indiquées on obtient sans peine un rendement de 70 0/0 en produit pur.

B. *Propriétés.*

La β-éthoxybenzalacétophénone est un corps cristallisé blanc jaunâtre, fondant à 77-78°, bouillant à 209° environ sous 5-6 mm., très soluble dans l'éther et dans l'alcool chaud.

Ce corps, ainsi du reste que les corps analogues décrits ci-dessous, est intégralement transformé en dibenzoylméthane par simple ébullition de sa solution dans l'alcool à 70°, additionnée de 5 0/0 d'acide chlorhydrique commercial. Le dibenzoylméthane obtenu a été caractérisé dans tous les cas par le point de fusion, l'épreuve du mélange et les réactions avec $FeCl^3$ (coloration rouge) ou avec l'acétate de cuivre (formation d'un précipité).

Analyse : combustion. — I. Subst., 0gr,2456 ; CO^2, 0gr,7276 ; H^2O, 0gr,1415. — Trouvé : C 0/0, 80.78 ; H 0/0, 6.40. — II. Subst., 0gr,2493 ; CO^2, 0gr,7381 ; H^2O, 0gr,1453. — Trouvé : C 0/0, 80.75 ; H 0/0, 6.47. — Calculé pour $C^{17}H^{16}O^2$: C 0/0, 80.95 ; H 0/0, 6.47.

2° β-*Méthoxybenzalacétophénone* :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH{=}C\text{-}C^6H^5$$
$$\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad |$$
$$\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad OCH^3$$

La méthoxybenzalacétophénone a été préparée à partir du benzoylphénylacétylène et à partir de la β-bromobenzalacétophénone. Cristaux blancs jaunâtres fus. 65-66°.

Analyse : combustion. — Subst., 0gr,2437; CO^2, 0gr,7144; H^2O, 0gr,136. — Trouvé : C 0/0, 79.96; H 0/0, 5.94. — Calculé pour $C^{16}H^{14}O^2$: C 0/0, 80.67; H 0/0, 5.88.

3° β-*Propioxybenzalacétophénone.*

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH{=}C\text{-}C^6H^5$$
$$\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad |$$
$$\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad OC^3H^7$$

Ce composé a été préparé à partir du benzoylphénylacétylène et de l'α-bromobenzalacétophénone.

L'huile obtenue après évaporation de l'éther distille difficilement sous basse pression. La marche de l'opération est entravée par une mousse abondante ; il est avantageux d'opérer une rectification au moyen d'une courte colonne munie de pointes de Vigreux.

La purification du produit cristallin brut obtenu se fait par cristallisation dans l'éther de pétrole (éb. 50-60°) en refroidissant les solutions mères à — 10°.

Cristaux blancs jaunâtres fus. 59-60°.

Analyse : combustion. — Subst., 0gr,3071; CO^2, 0gr,9114; H^2O, 0gr,1880. — Trouvé : C 0/0, 80.93; H 0/0, 6.80. — Calculé pour $C^{18}H^{18}O^2$: C 0/0, 81.20; H 0/0, 6.76.

4° β-*Butoxybenzalacétophénone* :

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH{=}C\text{-}C^6H^5$$
$$\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad |$$
$$\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad OC^4H^9$$

La préparation de ce composé a été essayée suivant les deux procédés décrits à propos de la β-éthoxybenzalacétophénone [procédés *b*) et *d*)] à partir du benzoylphénylacétylène et de la bromobenzalacétophénone.

L'huile obtenue dans les deux cas passe à 204-206° sous 2 à 3 mm. et reste liquide malgré tous les essais d'amorçage.

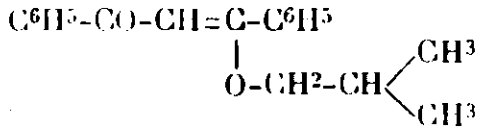
Ce produit est sans doute constitué en majeure partie par de la β-butoxybenzalacétophénone. En effet :

1° La composition centésimale, donnée par la combustion, est voisine de celle de la β-butoxybenzalacétophénone;

2° L'huile, vérifiée exempte de dibenzoylméthane, se transforme presque intégralement en cette dernière substance par hydrolyse en présence d'acide chlorhydrique, tout comme les composés analogues précédemment décrits.

Analyse : combustion. — Subst., 0gr,3295 ; CO^2, 0gr,9727 ; H^2O, 0gr,2186. — Trouvé : C 0/0, 80.52 ; H 0/0, 7.20. — Calculé pour $C^{19}H^{20}O^2$: C 0/0, 81.43 ; H 0/0, 7,14.

5° β-*Isobutoxybenzalacétophénone* :



Ce composé a été préparé seulement à partir du benzoylphénylacétylène suivant la technique décrite (procédé *d*).

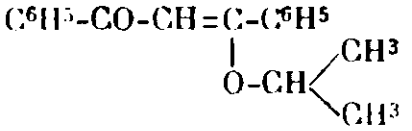
L'huile obtenue, distillée sous pression réduite, passe à 195-197° sous 2 à 3 mm. et cristallise par amorçage. On la purifie par 3 cristallisations dans l'alcool absolu.

Cristaux blancs jaunâtres fus. 55-56°.

Les rendements en produit pur sont assez faibles (environ 32 0/0).

Analyse : combustion. — Subst., 0gr,2744 ; CO^2, 0gr,8166 ; H^2O, 0gr,1799. — Trouvé : C 0/0, 81.11 ; H 0/0, 7.28. — Calculé pour $C^{19}H^{20}O^2$: C 0/0, 81.43 ; H 0/0, 7.14.

6° β-*Isopropioxybenzalacétophénone* :



On a vu plus haut que l'essai de fixation à froid d'alcools secondaires sur la bromobenzalacétophénone n'avait pas donné de résultats dans le cas des deux alcools essayés (alcools propylique et butylique secondaires). L'action à chaud de l'isopropylate de sodium sur la bromobenzalacétophénone a, par contre, conduit à l'obtention d'une β-isopropioxybenzalacétophénone analogue aux dérivés précédemment décrits.

Ce composé a été préparé à partir de la bromobenzalacétophénone et du benzoylphénylacétylène.

L'huile obtenue passe à 180-183° sous 2 à 3 mm. et cristallise par amorçage. Ce composé a été purifié par 3 cristallisations dans l'alcool absolu.

Analyse : combustion. — Subst., 0gr,3335 ; CO^2, 0gr,9856 ; H 0/0, 0gr,[illegible] — Trouvé : C 0/0, 80.51 ; H 0/0, 6.74. — Calculé pour $C^{16}H^{16}O^2$: C 0/0, 8[illegible] ; H 0/0, 6.76.

Aiguilles légèrement jaunes fondant à 49-50°.

En résumé, la bromobenzalacétophénone C^6H^5-CO-CBr=CH-C^6H^5 fixe facilement les alcools, sons l'influence des alcoolates de sodium, en donnant transitoirement des α-bromo-β-alcoxybenzylacétophénones C^6H^5-CO-CHBr-CH(O-R)-C^6H^5, qui se transforment ensuite, par perte de HBr sous l'action du réactif alcalin, en β-alcoxybenzalacétophénones C^6H^5-CO-CH=C(O-R)-C^6H^5.

(Laboratoire de recherches de Chimie organique du Collège de France, Paris.)

N° 100. — Mode de préparation de quelques iodomercurates d'alcaloïdes cristallisés; par MM. Maurice FRANÇOIS et Louis-Gaston BLANC.

(4.10.1922).

La description d'une méthode générale de préparation des iodomercurates des alcaloïdes à l'état cristallisé que nous avons publiée récemment dans le *Bulletin* (1) ne saurait nous dispenser de donner la préparation de chaque corps et sa composition, puisque, si le principe de la méthode générale est basé sur la solubilité des iodomercurates dans leur eau-mère à chaud et en présence d'acide chlorhydrique à dose massive et le dépôt à l'état cristallin pendant le refroidissement, les quantités d'alcaloïde à employer pour obtenir la dissolution à chaud sont très variables.

Donc, après avoir donné un aperçu de la méthode d'analyse que nous avons employée pour doser dans ces corps le mercure, l'iode et l'alcaloïde, nous ferons une brève description du mode de préparation de chaque espèce.

Méthode d'analyse. — Les iodomercurates d'alcaloïdes étant des corps très insolubles, difficilement attaqués par les réactifs

(1) *Ce volume*, p. 1208.

nous n'avons pu y appliquer qu'indirectement la méthode de dosage du mercure par la limaille de zinc et avons dû procéder d'abord à une décomposition des corps par les sulfures alcalins.

Ces corps sont d'abord finement pulvérisés, puis séchés sur l'acide sulfurique pendant une dizaine de jours. Une prise d'essai, voisine de 1 gramme, est broyée soigneusement dans un petit mortier de verre avec une solution de 1 gr. de monosulfure de sodium récent dans 10 cent. cubes d'eau (1). En s'aidant de 50 cc. d'eau employés en plusieurs fois, on fait passer la bouillie noire de sulfure de mercure dans une fiole conique de 125 cc. et lave complètement le mortier. On chauffe la fiole une heure au bain-marie et laisse refroidir. On peut admettre qu'à ce moment le mercure est passé à l'état de sulfure et tout l'iode à l'état d'iodure de sodium tandis que l'alcaloïde est en liberté à l'état insoluble.

On ajoute 30 cc. d'acide sulfurique au dixième, ce qui produit de l'hydrogène sulfuré et un dépôt de soufre. On abandonne 24 heures pendant lesquelles le soufre prend de la cohésion tandis que l'hydrogène sulfuré se détruit pour la majeure partie. Le liquide surnageant est décanté sur un petit filtre sans plis placé sur une fiole conique de 250 cc. en entrainant le moins possible dn précipité. Il est procédé à cinq ou six lavages par décantation en observant les mêmes précautions.

Le précipité servira au dosage du mercure, le liquide filtré à celui de l'iode.

Dosage du mercure. — On reporte le filtre sur la fiole contenant le sulfure noir; on perce le filtre, et, par un jet de pissette on détache le soufre et le sulfure noir en employant 30 cc. d'eau environ. On fait écouler sur le filtre percé 10 cc. d'une solution d'iode contenant pour 100 cc. $12^{gr},7$ d'iode et 20 gr. d'iodure de potassium. On évite d'agiter en aucune façon et on laisse au repos 24 heures. L'iode attaque le sulfure de mercure en donnant du soufre qui passe d'abord par l'état pâteux, comme lorsque l'on prépare de l'acide iodhydrique par l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'iode en présence de l'eau. Si l'on agite, il a une tendance à englober le sulfure de mercure et le protège contre l'action de l'iode; si on n'agite pas, il forme un réseau sans action nuisible.

Après 24 heures, le soufre est solidifié. On décante le liquide

(1) Il peut arriver que le sulfure de mercure formé se redissolve entièrement dans l'excès de sulfure alcalin pour reparaître au cours des additions d'eau.

sur un filtre sans plis placé sur une fiole conique de 125 cc. Quand le soufre reste seul dans la fiole, imprégné de solution d'iode, on lui ajoute 10 cc. d'eau et 1 gr. d'iodure de potassium. On porte sur le bain-marie 30 minutes. Le soufre prend une coloration jaune clair. On reprend alors les filtrations et les lavages.

En somme, on a transformé le sulfure de mercure en iodure mercurique, dissous dans l'iodure de potassium légèrement chargé d'iode, ce qui est la forme la plus favorable à l'action du zinc en limaille. A la liqueur brune limpide on ajoute 30 cc. d'acide sulfurique au dixième, 1 gr. de limaille de zinc pur et agite de temps à autre, ce qui amène la décoloration de la liqueur.

On n'a plus, alors, qu'à appliquer la méthode de dosage du mercure par le zinc en limaille que l'un de nous a décrite (1).

Dosage de l'iode. — Le liquide filtré du sulfure de mercure sert au dosage de l'iode. On y ajoute 1gr,50 d'azotate d'argent dissous dans 15 cc. d'eau et 5 cc. d'acide azotique, puis abandonne 24 h. L'iodure d'argent qui se dépose est souillé de sulfure d'argent noir qu'il faut détruire.

On prépare un double filtre équilibré. L'important étant de n'entraîner sur les filtres aucune parcelle de sulfure d'argent, on incline à 45° la fiole conique qui contient le précipité en la déposant sur un vase à précipité et on décante, avec beaucoup de précaution, le liquide limpide sur les filtres. Lorsque le précipité est presque exempt de liquide, on y ajoute 10 cc. d'acide azotique et on porte sur le bain-marie pendant 30 minutes. On voit le sulfure d'argent disparaître et l'iodure prendre une couleur jaune. Il ne reste qu'à ajouter 150 cc. d'eau, à laisser au repos dans l'obscurité pendant 24 heures, à reprendre les filtrations et lavages pour procéder à un dosage d'iode par pesée suivant la méthode ordinaire.

On a ainsi l'iode.

Ces procédés de dosage appliqués à de l'iodure mercurique additionné d'alcaloïdes ont donné des résultats rigoureusement exacts.

Dosage de l'alcaloïde. — La prise d'essai, voisine de 0gr,500 est déposée dans un petit mortier de verre, bien pulvérisée et délayée dans quelques cent. cubes d'une solution de 1 gramme de monosulfure de sodium dans 50 cc. d'eau. En s'aidant du surplus de cette solution, on fait passer le sulfure noir dans une fiole conique de 125 cc. et lave le mortier. La fiole est chauffée pendant une heure au bain-marie pour parfaire l'action du monosulfure;

(1) *Annales de Chimie*, 1910, t. 10, p. 84.

après refroidissement, on ajoute 10 cc. d'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau. On fait passer un courant d'air dans le liquide, pendant une heure, pour chasser la majeure partie de l'hydrogène sulfuré en excès, puis abandonne 24 heures pour permettre au soufre de prendre un état physique tel qu'il ne traverse plus les filtres. A ce moment, l'alcaloïde est à l'état de dissolution dans l'acide chlorhydrique, tandis que le mercure est à l'état de sulfure insoluble. On fait passer sur un petit filtre sans plis et on reçoit le liquide filtré directement dans une ampoule à décantation ainsi que les eaux de lavage. Le liquide contenu dans l'ampoule, qui est parfaitement incolore et limpide, est rendu alcalin par addition d'ammoniaque et épuisé quatre à cinq fois par le chloroforme.

Le chloroforme filtré est abandonné à l'évaporation spontanée à froid dans un cristallisoir taré, puis l'alcaloïde est pesé après dessiccation sur l'acide sulfurique.

Cette méthode convient au dosage de tous les alcaloïdes contenus dans nos iodomercurates, sauf la morphine.

Iodomercurate de caféine.

Dans un ballon à fond plat d'un litre et demi, on introduit 500 cc. d'une solution filtrée d'iodomercurate de potassium comprenant : 50 gr. d'iodure mercurique, 37^{gr},5 d'iodure de potassium et q. s. d'eau pour faire 500 cc. On porte à 95° sur un bain-marie.

D'autre part, on place dans un second ballon d'un litre et demi une solution acide de caféine comprenant : 10 gr. de caféine, 100 cc. d'acide chlorhydrique concentré et q. s. d'eau pour faire un litre. On porte également cette solution à 95°, soit à feu nu, soit sur le bain-marie.

Les deux solutions étant chaudes, on verse la seconde dans la première en agitant, on ajoute 2^{gr},50 de sulfite de sodium anhydre, puis deux à trois cristaux provenant d'une opération préalable en petit. On bouche avec un tampon de coton et enferme dans une marmite norvégienne pendant 48 heures.

Les cristaux, recueillis sur un grand filtre sans plis, sont séchés huit jours à l'air libre et huit jours sur la potasse.

Rendement : 39^{gr},30.

Les cristaux, d'un jaune très pâle, ont pour composition : $HgI^2.C^8H^{10}N^4O^2.HI$.

Trouvé : Mercure 0/0, 25,44 ; iode 0/0, 48,96 ; caféine 0/0, 25,02.

— *Calculé* : pour $HgI^2.C^8H^{10}N^4O^2.HI$: Mercure 0/0, 25,97; iode 0/0, 49,09; caféine 0/0, 25,00.

Iodomercurate de théobromine.

Dans un ballon à fond plat de deux litres et demi, on introduit un litre d'une solution filtrée d'iodomercurate de potassium comprenant : 100 gr, d'iodure mercurique, 75 gr. d'iodure de potassium et q. s. d'eau pour faire 1 litre. On porte à 95° sur un bain-marie.

D'autre part, on place dans un second ballon de un litre et demi 1100 cc. d'une solution acide de théobromine comprenant : 10 gr. de théobromine, 200 cc. d'acide chlorhydrique et q. s. d'eau pour parfaire 1.100 cc. On porte à 95° sur un second bain-marie ou à feu nu.

Les deux solutions étant chaudes, on verse la seconde dans la première en agitant et on ajoute 2 gr. de sulfite de sodium anhydre et un ou deux cristaux obtenus dans une opération préalable en petit. On bouche avec un tampon de coton et enferme dans la marmite norvégienne pendant 48 heures pour obtenir un refroidissement lent.

Les cristaux recueillis sur un grand filtre sans plis sont séchés huit jours à l'air libre et huit jours sur la potasse.

Rendement : $32^{gr},8$.

Cristaux massifs, transparents, d'un centimètre de côté, ressemblant au soufre octoédrique cristallisé et ayant pour composition : $HgI^2.C^7H^8N^4O^2HI$.

Trouvé : Mercure 0/0, 25,94; iode 0/0, 50,45; théobromine 0/0, 23,55. — *Calculé* pour $HgI^2.C^7H^8N^4O^2.HI$: Mercure 0/0, 26,24; iode 0/0, 50,00; théobromine 0/0, 23,62.

Iodomercurate de pilocarpine.

Dans un ballon à fond plat de deux litres et demi, on introduit une solution filtrée d'iodomercurate de potassium comprenant : 25 gr. d'iodure mercurique, 75 gr. d'iodure de potassium et q. s. d'eau pour faire un litre. On porte à 95° sur un bain-marie.

Dans un second ballon d'un litre et demi, on place un litre d'une solution de pilocarpine comprenant : $2^{gr}50$ de chlorhydrate de pilocarpine, 200 cc. d'acide chlorhydrique concentré et q. s. d'eau pour faire un litre. On porte cette solution à 95° sur un bec Bunsen.

Les deux solutions étant chaudes, on verse la seconde dans la première en agitant. On ajoute 2 gr. de sulfite de sodium desséché, agite de nouveau et réchauffe cinq minutes. Après avoir ajouté un ou deux cristaux obtenus dans une opération préalable en petit et bouché avec un tampon de coton, en enferme dans la marmite norvégienne pendant sept jours.

Les cristaux recueillis sur un grand filtre sans plis, sont séchés huit jours à l'air libre et huit jours sur la potasse.

Rendement : 12 grammes.

Cristaux tabulaires, volumineux, d'un beau jaune, ayant pour composition : $(HgI^2)^3.(C^{11}H^{16}N^2O^2.HI)^2$.

Trouvé : Mercure 0/0, 29,48; iode 0/0,49,45; pilocarpine 0/0, 20,68. — *Calculé* pour $(HgI^2)^3.C^{11}H^{16}N^2O^2.HI)^2$: Mercure 0/0, 29,51; iode 0/0 49,97; pilocarpine 0/0, 20,46.

Iodomercurate de spartéine.

Dans un ballon à fond plat de deux litres et demi, on met un litre d'une solution filtrée d'iodomercurate de potassium comprenant : 25 gr. d'iodure mercurique, 95 gr. d'iodure de potassium et q. s. d'eau pour faire un litre. On porte à 95° sur le bain-marie.

Dans un second ballon d'un litre et demi, on place un litre d'une solution acide de spartéine comprenant : 0gr,50 de sulfate de spartéine, 150 cc. d'acide chlorhydrique concentré et q. s. d'eau pour faire un litre. On porte cette solution à 95°.

Les deux solutions étant chaudes, on verse en agitant la seconde dans la première, on ajoute 5 gr. de sulfite de sodium anhydre, puis 50 cc. d'alcool à 95°. Après avoir pratiqué une nouvelle agitation et avoir bouché par un tampon de coton, on enferme le mélange limpide dans une marmite norvégienne pour 48 heures.

Les cristaux recueillis sur un grand filtre sont séchés huit jours à l'air libre et huit jours sur la potasse.

Le rendement, qui est le plus faible que l'on ait constaté, est seulement de 1gr,5.

Cristaux fragiles, sensiblement blancs, ayant pour composition : $HgI^2.C^{15}H^{26}N^2.2HI$.

Trouvé : Mercure 0/0, 28,34; iode 0/0, 53,88; spartéine 0/0, 17,02. — *Calculé* pour $HgI^2.C^{15}H^{26}N^2.2HI$: Mercure 0/0, 28,61 ; iode 0/0, 54,50; spartéine 0/0, 16,73.

Iodomercurate de cocaïne.

La cocaïne étant altérée par l'acide chlorhydrique et transformée en ecgonine, alcool méthylique et acide benzoïque, on ne

peut se servir de l'acide chlorhydrique pour favoriser la formation d'un mélange limpide à chaud. On a obtenu un résultat équivalent en remplaçant l'acide chlorhydrique par l'alcool.

Dans un ballon à fond plat de deux litres et demi, on a placé une solution filtrée et non alcaline d'iodomercurate de potassium comprenant : 100 gr. d'iodure mercurique, 75 gr. d'iodure de potassium et q. s. d'eau pour faire un litre. On porte à 95° sur un bain-marie.

D'autre part, dans un ballon d'un litre et demi, on met successivement 1 gr. de chlorhydrate de cocaïne, un litre d'eau distillée et 250 cc. d'alcool à 95°. On porte le mélange à 95° environ sur second bain-marie.

Les deux solutions étant très chaudes, condition essentielle pour obtenir un mélange limpide, on verse la seconde dans la première et enferme dans la marmite norvégienne pendant 48 h.

Il ne faut pas ajouter de sulfite qui serait inutile dans le cas présent et pourrait par son alcalinité mettre en liberté de la cocaïne base.

Les cristaux recueillis sur un grand filtre sans plis sont séchés huit jours à l'air libre.

Rendement : 3 grammes.

Aiguilles de 3 à 4 millimètres de long, fines et fragiles, de couleur orangé, ayant une tendance à se feutrer et ayant pour composition : $(HgI^2)^2(C^{17}H^{21}NO^4.HI)$.

Trouvé : Mercure 0/0, 28,97; iode 0/0, 46,92; cocaïne 0/0, 22,68. — *Calculé* pour $(HgI^2)^2.C^{17}H^{21}NO^4.HI$: Mercure 0/0, 29,86; iode 0/0, 47,43; cocaïne 0/0, 22.62.

Iodomercurate de quinine.

Dans un ballon à fond plat de deux litres et demi, on place un litre d'une solution filtrée d'iodomercurate de potassium comprenant 10 gr. d'iodure mercurique, 75 gr. d'iodure de potassium et q. s. d'eau pour faire un litre. On porte cette solution à 95° sur un bain-marie.

D'autre part, dans un second ballon d'un litre et demi, on place un litre d'une solution de quinine comprenant 1 gr. de chlorhydrate basique de quinine, 200 cc. d'acide chlorhydrique concentré et q. s. d'eau pour faire un litre. On porte à 95° sur un bec Bunsen.

Les deux solutions étant bien chaudes, on verse la seconde dans la première en agitant. On ajoute 5 gr. de sulfite de sodium anhydre, un ou deux cristaux obtenus dans une opération préa-

lable en petit, et, après avoir fermé au moyen d'un tampon de coton, on enferme dans la marmite norvégienne pour 48 heures.

On obtient des aiguilles d'un jaune pâle, longues d'un centimètre environ, mais minces et fragiles, que l'on recueille sur un grand filtre sans plis et sèche huit jours à l'air libre et huit jours sur la potasse.

Rendement : $2^{gr},60$.

Les cristaux ont pour composition : $HgI^2.C^{20}H^{24}N^2O^2.2HI$.

Trouvé : Mercure 0/0, 18.98 ; iode 0/0, 49.01 ; quinine 0/0, 31.59. — *Calculé* pour $HgI^2.C^{20}H^{24}N^2O^2.2HI$: Mercure 0/0, 19.34; iode 0/0, 49.12; quinine 0/0, 31,33.

Iodomercurate de cinchonine.

La préparation est semblable à celle de l'iodomercurate de quinine, sauf en ce point que le chlorhydrate basique de quinine est remplacé par un gramme de cinchonine base.

Le rendement est de 3 grammes.

Les cristaux obtenus, d'un jaune pâle, sont articulés, c'est-à-dire soudés les uns aux autres par leur extrémité. Ils ont pour composition : $HgI^2.C^{19}H^{22}N^2O.2HI$.

Trouvé : Mercure 0/0, 19.87, iode 0/0, 50.48; cinchonine 0/0, 29,00. — *Calculé* pour $HgI^2.C^{19}H^{22}N^2O.2HI$: Mercure 0/0, 19.92; iode 0/0, 50.59; cinchonine 0/0, 29.28.

Iodomercurate de strychnine.

L'iodomercurate de strychnine est d'une insolubilité très grande et on n'obtient un mélange limpide à chaud qu'en abaissant très fortement la quantité de l'alcaloïde et augmentant celle de l'acide chlorhydrique.

Dans un ballon à fond plat de deux litres et demi, on introduit un litre d'une solution filtrée d'iodomercurate de potassium comprenant : 10 gr. d'iodure mercurique, 75 gr. d'iodure de potassium et q. s. d'eau pour faire un litre. On porte à 95° sur un bain-marie.

D'autre part, dans un autre ballon d'un litre et demi, on introduit une solution très acide de strychnine comprenant : $0^{gr},75$ de sulfate de strychnine, 400 cc. d'acide chlorhydrique concentré et q. s. d'eau pour faire un litre. On porte à 95°.

Les deux solutions étant très chaudes, on commence par faire tomber dans l'iodomercurate 5 gr. de sulfite de sodium anhydre que l'on dissout par agitation. On verse alors la seconde solution dans la première et agite.

On voit, généralement, se former quelques cristaux immédiatement après le mélange. On bouche avec un tampon de coton et enferme dans la marmite norvégienne pendant 48 heures.

On obtient de belles aiguilles jaunes de 6 à 7 millimètres de long que l'on recueille sur un grand filtre sans plis et sèche huit jours à l'air et huit jours sur la potasse.

Rendement : 2 grammes.

Ces cristaux ont pour composition : $HgI^2.C^{21}H^{22}N^2O.HI$.

Trouvé : Mercure 0/0, 21.22; iode 0/0, 41.42; strychnine 0/0, 36,18. — *Calculé* pour $HgI^2.C^{21}H^{22}N^2O^2.HI$: Mercure 0/0, 21.83; iode 0/0, 41.59; strychnine 0/0, 36.46.

Iodomercurate de codéine.

Dans un ballon à fond plat de deux litres et demi, on place un litre d'une solution d'iodomercurate de potassium comprenant 50 gr. d'iodure mercurique, 75 d'iodure de potassium et q. s. d'eau pour faire un litre. On porte à 95° sur un bain-marie.

D'autre part, dans un second ballon, on place une solution comprenant : 4 gr. de codéine très finement pulvérisée, 200 cc. d'acide chlorhydrique concentré et q. s. d'eau pour faire un litre. On porte à 95°.

Les deux solutions étant bien chaudes, on verse la seconde dans la première en agitant. On obtient un mélange limpide laissant voir déjà quelques cristaux.

On réchauffe pendant cinq minutes, ajoute 3 gr. de sulfite de sodium desséché et, après avoir agité de nouveau et bouché au moyen d'un tampon de coton, on enferme dans la marmite norvégienne.

Rendement : 10 grammes.

Cristaux jaunes en aiguilles, ayant pour composition : $HgI^2.(C^{18}H^{21}NO^3.HI)^2$.

Trouvé : Mercure 0/0, 15.32; iode 0/0, 38.63; codéine 0/0, 44.83. — *Calculé* pour $HgI^2.(C^{18}H^{21}NO^3.HI)^2$: Mercure 0/0, 15.28; iode 0/0, 38.83; codéine 0/0, 45.72.

Iodomercurate de morphine.

La préparation de cet iodomercurate mérite une mention spéciale. Elle a été particulièrement laborieuse.

Si l'on pratique la méthode générale par mélange d'une solution chaude d'iodomercurate de potassium et d'une solution chaude de

morphine riche en acide chlorhydrique, on obtient un mélange limpide qui, par refroidissement, dépose d'abord quelques cristaux, puis se prend en gelée. Cette gelée, que l'on peut renverser sans qu'il s'en écoule de liquide, se montre au microscope formée de cristaux capillaires, tellement minces qu'ils sont flexibles, de longueur indéfinie et sensiblement incolores.

Ces cristaux ne se prêtent pas à un essorage et forment un feutrage lorsqu'on cherche à les recueillir. Heureusement on a remarqué qu'ils se transforment spontanément, mais très lentement, à froid, en cristaux courts et massifs, d'un jaune pâle à l'œil nu et au microscope, qui, eux, sont faciles à essorer.

Voici donc la préparation, qui se fait tout entière à froid.

Dans un ballon de trois litres à fond plat, on verse 1.200 cc. d'une solution bien filtrée comprenant : 10 gr. de chlorhydrate de morphine, 200 cc. d'acide chlorhydrique concentré, 200 cc. d'alcool à 95° et q. s. d'eau pour faire 1.200 cc.

On prépare, d'autre part, une solution comprenant 100 gr. d'iodure mercurique, 75 gr. d'iodure de potassium, 5 gr. de sulfite de sodium anhydre et q. s. d'eau pour faire un litre.

Dans la solution de morphine on fait tomber $0^{gr},50$ de cristaux jaunes massifs obtenus dans une expérience préalable en petit, puis on verse la seconde solution dans la première en agitant très vigoureusement, de façon que les cristaux jaunes qui doivent servir de germes se trouvent bien répartis dans la masse gélatineuse qui va se former.

Le mélange étant fait et ayant pris l'aspect d'une masse gélatineuse, on bouche le ballon avec un tampon de coton très serré et après y avoir apposé une étiquette indiquant la date de préparation, on abandonne au repos absolu.

Le mélange reste sans changement appréciable pendant quatre ou cinq jours, puis on voit la masse gélatineuse, qui était très homogène, se rétracter vers le fond (elle est alors surmontée d'un liquide très limpide). En même temps apparaissent sur le fond du ballon des cristaux jaunes et lourds.

Après 15 jours, il ne reste plus que quelques ilots de matiere gélatineuse qu'il est nécessaire de diviser avec une baguette de verre. Un nouveau repos de 15 jours aboutit à leur transformation.

La préparation totale dure donc un mois.

Les cristaux sont recueillis sur un grand filtre sans plis, puis séchés huit jours à l'air libre et huit jours sur la potasse.

Rendement 24 grammes.

Ces cristaux, d'un beau jaune pâle, ont pour composition : $HgI^2.C^{17}H^{19}NO^3.HI$.

Trouvé : Mercure 0/0, 23.08; iode 0/0, 43.90; morphine 0/0, 33.21. — *Calculé* pour $HgI^2.C^{17}H^{19}NO^3.HI$: Mercure 0/0, 23.06; iode 0/0, 43.94; morphine 0/0, 32.87.

Iodomercurate de quinoléine.

Dans un ballon à fond plat de deux litres et demi, on place un litre d'une solution filtrée comprenant : 50 gr. d'iodure mercurique, 75 gr. d'iodure de potassium et q. s. d'eau pour faire un litre. On porte à 95° sur bain-marie.

D'autre part, dans un second ballon, on met une solution comprenant 5 gr. de quinoléine pure, 200 cc. d'acide chlorhydrique et q. s. d'eau pour faire un litre. On porte également à 95°.

Les deux solutions étant chaudes, on verse la seconde dans la première en agitant. On ajoute 5 gr. de sulfite de sodium anhydre, quelques cristaux provenant d'une opération préalable en petit, et, après avoir bouché avec un tampon de coton, on enferme dans la marmite norvégienne pendant 48 heures.

Rendement : 2 grammes.

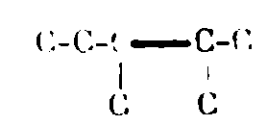
Fines aiguilles d'un jaune d'or, ayant pour composition : $HgI^2.C^9H^7N.HI$.

Trouvé : Mercure 0/0, 27.90; iode 0/0, 53.43; quinoléine 0/0, 17.92. — *Calculé* pour $HgI^2.C^9H^7N.HI$: Mercure 0/0, 28.05, iode 0/0, 53.42; quinoléine 0/0, 18.37.

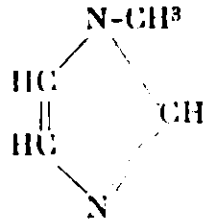
N° 101. — Nouvelle recherche dans la série de la pilocarpine. V. Isomérie de la pilocarpine et de l'isopilocarpine, par MM. **Max et Michel POLONOVSKI.**

(28.7.1922.)

Si la formule de constitution des alcaloïdes du Jaborandi semble aujourd'hui à peu près établie, tout au moins en ce qui concerne les deux tronçons principaux de la molécule : la chaîne grasse heptanique-pilopyle :



et le noyau hétérocyclique de l'imidazol :



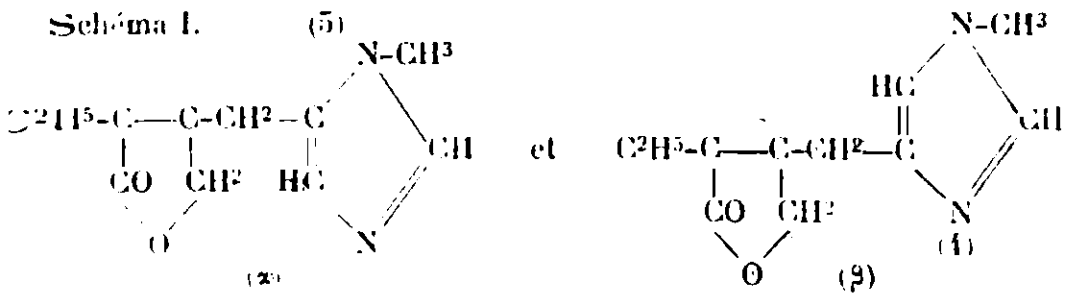
la plus grande obscurité règne encore dans le problème de l'isomérie de la pilocarpine et de l'isopilocarpine.

MM. Petit et Polonovski (1) qui ont découvert l'isopilocarpine, s'étaient contentés d'indiquer l'isomérie « de nature probablement stérique » des deux alcaloïdes sans étayer leur hypothèse de preuves expérimentales suffisantes.

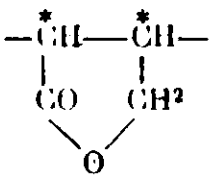
Pinner et Jowett ont bien tenté de résoudre ce problème, mais chacun d'eux proposa une solution différente, appuyée sur des argumentations également opposées, de sorte que la question est restée ouverte, aucune preuve n'ayant été apportée dans un sens ou dans l'autre.

Nous avons vu (2), au début de notre premier mémoire, qu'il ne subsistait dans la formule de la pilocarpine que deux indéterminations, l'une concernant la place du radical pilopyle dans le noyau de l'imidazol, et l'autre visant toutes les positions stériques autour des deux carbones asymétriques. Nous avons dit que ce furent là les points de départ des deux conceptions opposées de Pinner et de Jowett : *Isomérie de position* du radical pilopyle dans le noyau glyoxalimque (place 4 ou 5) pour Pinner :

Schéma I.



Isomérie stérique dans les carbones de pilopyle :

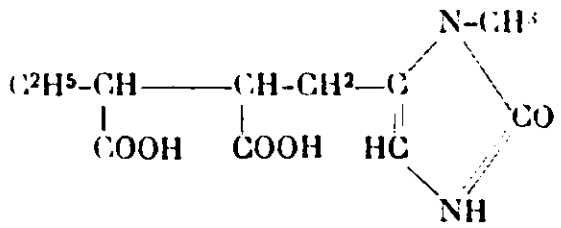


pour Jowett.

(1) Petit et Polonovski. *Bull. soc. Chim.*, 1897, p. 560.
(2) M. et M. Polonovski, *Bull. soc. Chim.*, note 1, *ce vol.*, p. 1207.

Rappelons brièvement les points de vue de ces deux auteurs. Deux gros arguments étaient invoqués par Pinner en faveur d'une isomérie de position en général et d'une isomérie ayant son siège dans le noyau glyoxalinique en particulier ;

1° *Certaine divergence des propriétés chimiques* des deux bases : la pilocarpine donnait avec Br et H^2O, en tube scellé à 100°, un dérivé acide monobromé ; l'isopilocarpine, un acide dibromé : la pilocarpine seule donnait naissance, par oxydation chromique, à un acide azoté, l'acide pilocarpoïque, auquel Pinner assigne la formule :



l'isopilocarpine dans les mêmes conditions se décomposerait :

2° *La disparition de l'isomérie* dès que le noyau glyoxalinique était détruit par l'oxydation permanganique, la pilocarpine et l'isopilocarpine fournissant les mêmes acides homopilopique et pilopique.

Jowett chercha à expliquer les divergences des propriétés chimiques par une différence de solubilité des dérivés dans les deux séries, les moins solubles étant seuls mis en évidence. Quant à l'acide pilocarpoïque, Jowet met simplement en doute son existence et prétend n'être jamais parvenu à le reproduire. En ce qui concerne l'absence d'acides isomères après oxydation, elle s'explique par une racémisation au cours même de l'opération, soit pendant l'oxydation, soit pendant la distillation des éthers pilopique et homopilopique.

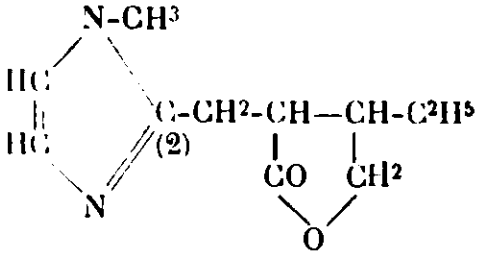
Par contre la similitude des propriétés chimiques des deux alcaloïdes, la transformation facile de la pilocarpine en isopilocarpine, la reversibilité possible de cette transformation, l'identité des spectres d'absorption des deux nitrates et enfin la difficulté qu'on trouverait à présenter et à défendre toute autre hypothèse font pencher Jowett en faveur d'une stéréo-isomérie.

Mais ce serait rétrécir singulièrement notre champ d'investigation que de limiter le nombre de possibilités aux deux formules indiquées par Pinner.

Au cours de nos recherches, nous avons été amenés à envisager d'autres schémas d'isomérie de position qui expliqueraient peut-être aussi bien certaines divergences expérimentales constatées

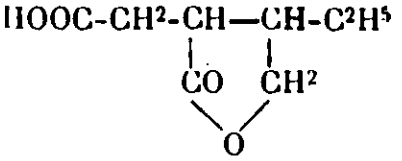
et si nous ne nous y sommes pas arrêtés c'est parce qu'aucun de ces schémas ne rendait compte à la fois de tous les faits observés. Nous allons cependant en énumérer brièvement quelques-uns et indiquer en même temps les raisons qui nous les ont fait écarter.

Schéma II.



Le groupement pilopyle pourrait être placé en (2) par rapport au noyau de l'imidazol (schéma II).

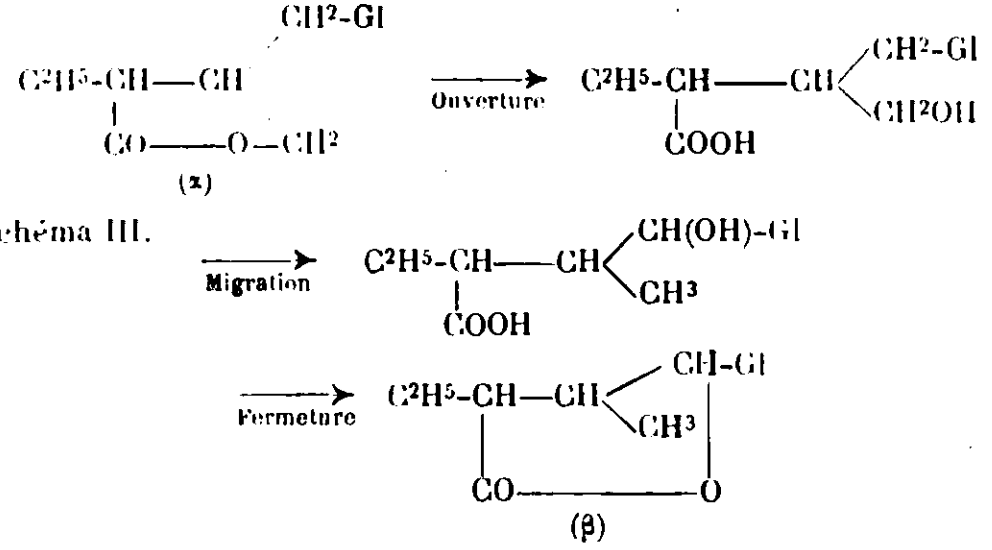
Cette formule, déjà envisagée par Pinner pour l'un des deux isomères, expliquerait bien la formation *immédiate* de l'acide homopilopique :



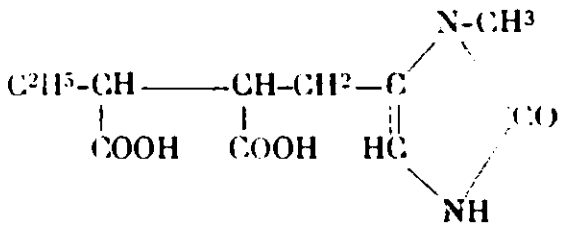
au cours de la dégradation de nos dérivés nitrés, mais elle ne rend pas compte de la formation de méthylurée pendant l'oxydation permanganique (Pinner) et ne cadre pas non plus avec l'obtention de (4) ou (5) méthylglyoxaline lors de la distillation de l'isopilocarpine avec la chaux sodée (Jowett).

Une autre hypothèse qui nous semblait un moment séduisante était de supposer, sous l'influence des agents isomérisants, une migration de l'oxhydrile alcoolique, dans le groupe pilopyle même, migration précédée d'une ouverture intermédiaire de la lactone d'après le schéma suivant :

Schéma III.



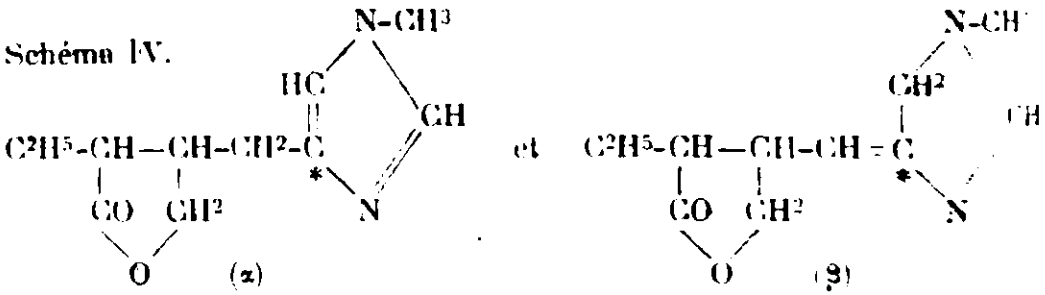
Toutes les deux seraient des γ-lactones, mais la pilocarpine (α) dériverait d'un alcool primaire et l'isopilocarpine (β) d'un alcool secondaire. Ces formules auraient l'avantage de rendre compte de la différence d'oxydation de ces deux bases par le mélange chromique, α seul conduisant à l'acide pilocarpoïque bibasique de Pinner :



Elle expliquerait encore pourquoi l'éthérification par l'alcool et HCl est plus complète avec la pilocarpine qu'avec son isomère, les alcools primaires s'éthérifiant d'habitude plus facilement que les secondaires, mais elle est incompatible avec la formation de l'acide pilopique en partant de l'isopilocarpine. Nous l'avons donc abandonnée.

Enfin nous avons pensé pour représenter le mécanisme de l'isomérisation, à un déplacement possible de la double liaison autour du carbone (4) rattachant l'imidazol au radical pilopyle :

Schéma IV.



Mais dans ce cas la forme α devrait fournir à l'oxydation ou à l'hydrolyse, où l'attaque se fait d'habitude à la place de la double liaison, seulement l'acide homopilopique $C^8H^{12}O^4$ et la forme β exclusivement l'acide pilopique $C^7H^{10}O^4$. Or, aussi bien les dérivés de la pilocarpine que ceux de l'isopilocarpine donnent naissance aux deux acides à la fois. En outre l'absence totale de produits d'hydrogénation de ces deux alcaloïdes, quelque soit le réducteur employé, reste un fort argument contre cette représentation. Nous conserverons uniquement la forme β comme stade intermédiaire tautomérique au cours de la dégradation des dérivés nitrés des deux isomères (1).

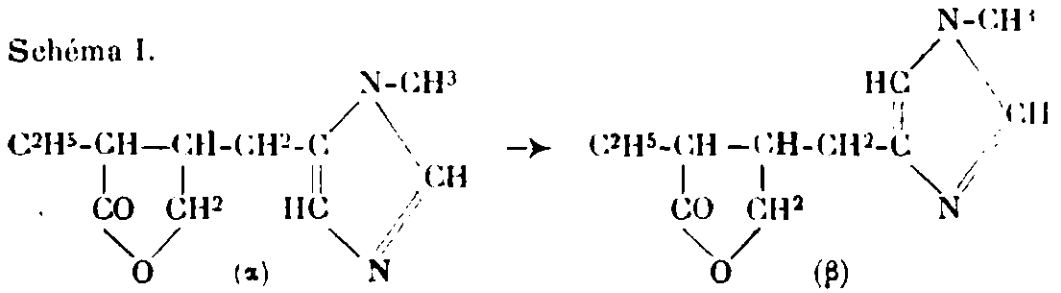
(1) M. et M. Polonovski, voir note 1, *loc. cit.*

Nos récentes recherches jettent une nouvelle lumière sur le problème, et, apportant un faisceau compact d'arguments en faveur d'une stéréo-isomérie, excluent la possibilité de tonte isomérie de position.

Nous venons de voir qu'aucune des trois formules représentées par les schémas II, III et IV ne saurait être retenue comme figuration adéquate de l'isomérie de la pilocarpine et de l'isopilocarpine.

Il en est de même de la formule proposée par Pinner, d'après laquelle l'isomérie proviendrait d'une migration de CH^3 de l'azote (1) à l'azote (3), de la glyoxaline ou, ce qui revient au même, d'un déplacement du radical pilopyle de (5) en (4) :

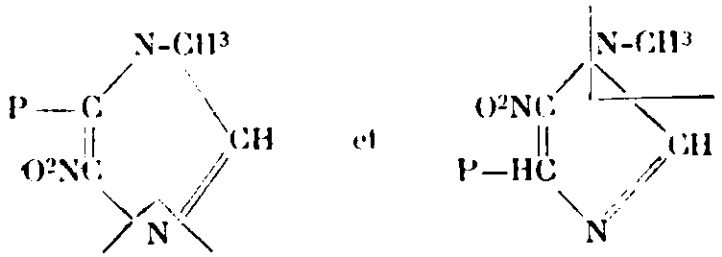
Schéma I.



Cette hypothèse est en effet en contradiction avec le fait important que nous avons constaté lors de la dégradation de nos dérivés nitrés par les alcalis : le départ d'une molécule entière de CH^3NH^2 aussi bien de la nitropilocarpine que de la nitroisopilocarpine, et cela immédiatement, avant qu'une transformation isomérique ait pu intégralement convertir l'une de ces bases dans l'autre.

Car si l'on adopte le schéma I, on est obligé de supposer que le groupe NO^2 est placé en (4) dans la configuration α et en (5) dans β, c'est-à-dire que dans un des isomères il se trouve en voisinage direct avec le $-NCH^3$ (1) et dans l'autre avec le -N (3).

Une différence si radicale dans la position du groupe électronégatif déterminant le départ de l'azote ne saurait être sans influence sur le sens de la dégradation ; la rupture du noyau hétérocyclique devrait se faire en des endroits différents par rapport à la chaîne heptanique et on devrait voir partir dans un cas, en premier lieu, la méthylamine et dans l'autre l'ammoniaque :



ce qui est infirmé par l'expérience.

Un des arguments invoqués par Pinner pour soutenir sa conception est la différence qu'il a cru observer entre le nombre d'oxygènes fixés pendant l'oxydation permanganique par les deux isomères. D'après cet auteur, la pilocarpine absorberait à froid 5 molécules de O dont 4 rapidement et l'isopilocarpine 4 molécules seulement dont 3 rapidement. Pour éclaircir ce point, nous avons repris l'étude de l'oxydation parallèle de ces deux bases par le permanganate de potasse.

L'opération a été conduite à froid; le $KMnO^4$ fut ajouté par fractions égales, chaque nouvelle portion après décoloration complète de la précédente. Le pouvoir rotatoire fut déterminé au début, au milieu et vers la fin de l'oxydation.

Le tableau ci-contre relate le résultat de l'expérience.

On voit que, soit en milieu alcalin, soit en milieu acide, l'identité est complète aussi bien pour la vitesse de l'oxydation que pour la quantité de $KMnO^4$ employé. La diminution du pouvoir rotatoire est plus rapide avec la pilocarpine qu'avec l'isopilocarpine; à mesure que l'oxydation avance, les déviations respectives se rapprochent sans cependant coïncider.

La dilution extrême à la fin de l'oxydation ne permet d'ailleurs pas de tabler avec autant de rigueur que nous l'aurions voulu sur la valeur absolue des déviations observées, de sorte que, sous ce rapport, l'expérience ne fournit pas d'indication probante sur l'existence ou l'absence de stéréo-isomères pilopiques et homopilopiques.

L'étude de la dégradation des dérivés nitrés de la pilocarpine et de l'isopilocarpine (1) nous a révélé la même similitude dans toutes les étapes de la décomposition; qualitativement et quantitativement toutes les réactions, même secondaires, sont identiques, sauf peut-être les quantités respectives des deux acides pilopique et homopilopique ou plutôt de leurs amides correspondantes.

Si l'isomérie de la pilocarpine et de l'isopilocarpine provenait d'une disposition différente des groupes dans le noyau glyoxalinique, il serait difficile d'admettre que cette différence ne se manifestât pas d'une manière quelconque dans ces deux réactions où c'est précisément ce noyau qui subit l'attaque.

Les considérations que nous venons de développer nous amènent donc à rejeter, comme éminemment improbable, l'interprétation d'une isomérie de position et à adopter l'hypothèse d'une stéréo-isomérie ayant son siège près du groupement lactonique. Nous

(1) Voir note I, *loc. cit.*

H^2SO^4 normal.	Milieu acide.		Milieu alcalin : 15 cc. de NaOH normale.	
	Nitrate de pilocarpine 1gr,35 (1/200 de mol.).	Nitrate d'isopilocarpine 1gr,35.	Nitrate de pilocarpine 1gr,35 (1/200 de mol.)	Nitrate d'isopilocarpine 1gr,35.
	$KMnO^4$ 1/10 n (31gr,6 par litre)	$KMnO^4$ 1/10 n (31gr,6 par litre).	$KMnO^4$ 1/10 n.	$KMnO^4$ 1/10 n.
10 cc.	$[\alpha]_D = +81°$	$[\alpha]_D = +37°,5$	$[\alpha]_D = +23°,6$	$[\alpha]_D = -3°$
	5 cc. décoloration 20 min.	décoloration	10 cc. décoloration immédiate	décoloration
	5 cc. — 20 —	—	10 cc. — —	—
10 cc.	5 cc. — 20 —	—	10 cc. — —	—
	5 cc. — 15 —	—	10 cc. — 40 min.	—
	5 cc. — 15 —	—	10 cc. — 60 —	—
	5 cc. — 15 —	—	10 cc. — la nuit	—
	5 cc. interruption 120 —	—	$[\alpha]_D = +7°$	$[\alpha]_D = -2°$
	5 cc. décoloration 10 —	—	10 cc. décoloration 60 min.	décoloration
10 cc.	5 cc. — 45 —	—	10 cc. — 150 —	—
	5 cc. — 40 —	—	10 cc. — 120 —	—
	80 cc. de solution	80 cc. de solution	10 cc. — la nuit	—
	Déviation $+1°,7$	Déviation $= +1°$		
	$[\alpha]_D = +50°$	$[\alpha]_D = +29°,6$		
10 cc.	5 cc. décoloration 3 min.	décoloration		
10 cc. H^2O.	5 cc. — 5 —	—		
	5 cc. — 60 —	—		
	5 cc. — 150 —	—		
10 cc.	5 cc. — 180 —	—		
	5 cc. — la nuit	—		
	140 cc. de solution.	140 cc. de solution		
	Déviation $= +0°,65$	Déviation $= +0°,47$		
	$[\alpha]_D = +33°,7$	$[\alpha]_D = +21°,4$		

allons rassembler maintenant tout le faisceau de preuves positives qui confirment notre manière de voir et lui donnent une base solide de probabilité.

Récapitulons d'abord rapidement les divers modes d'isomérisation de la pilocarpine et cherchons à dégager du mécanisme de ces transformations la nature même de l'isomérie.

1° *Isomérisation dans la plante.* — L'isopilocarpine accompagne la pilocarpine dans le jaborandi où sa teneur varie proportionnellement au vieillissement des feuilles, cela au détriment de l'alcaloïde principal. Le sens naturel de l'isomérisation n'est donc pas équivoque : l'isopilocarpine est la forme d'équilibre stable.

2° *Isomérisation en solution neutre.* — En solution dans l'eau, les sels de pilocarpine sont assez stables et peuvent se conserver longtemps à froid sans subir d'altération, mais soumis à une ébullition prolongée, ils accusent un abaissement notable du pouvoir rotatoire, ce qui indique une transformation partielle.

3° *Isomérisation par les acides.* — Les acides, même concentrés, sont sans influence sensible à froid; par contre on constate un commencement d'isomérisation lorsqu'on chauffe la pilocarpine en présence d'acides minéraux dilués. Ainsi nous avons trouvé un abaissement du pouvoir rotatoire de $\alpha/D + 84°$ à $+ 73°$, après avoir chauffé pendant 5 heures le sulfate de pilocarpine avec H^2SO^4 à 20 0/0.

4° *Isomérisation par les alcalis.* — A froid et en solution aqueuse l'attaque est sensiblement nulle. A chaud l'isomérisation s'effectue beaucoup plus rapidement, sans cependant devenir complète, même après une longue ébullition. La transformation est par contre presque intégrale avec la soude alcoolique à chaud, si l'on prolonge la chauffe assez longtemps.

L'alcool saturé de gaz ammoniac isomérise également la pilocarpine comme nous l'avons déjà indiqué dans une des notes précédentes (1);

5° *Isomérisation par la chaleur.* — En l'absence de tout dissolvant, la chaleur seule est un agent d'isomérisation des plus énergiques. Comme l'un de nous l'a déjà publié en 1897, il suffit de maintenir en fusion, à 205°, le chlorhydrate de pilocarpine pendant 15 à 20 minutes pour le transformer intégralement en chlorhydrate d'isopilocarpine.

La base elle-même subit également une transformation partielle sous l'action de la chaleur, par la distillation dans le vide, ou

(1) M. et M. Polonovski, *Bull.*, note III, *ce vol.*, p. 1201.

lorsqu'on porte pendant quelque temps cette base à la température de 200° (Jowett). Nous avons répété cette expérience et avons constaté également une isomérisation partielle en chauffant la pilocarpine base pendant 20 minutes à 205°. Le produit brunit beaucoup. Repris par $CHCl^3$, décoloré par le noir animal, il a été transformé en nitrate. Les cristaux obtenus fondent à 145° et possèdent un pouvoir rotatoire de $\alpha_D = +51°$, ce qui correspond à un mélange des deux nitrates de pilocarpine et d'isopilocarpine;

	$[\alpha]_D$ dans l'alcool.	$[\alpha]_D$ dans l'eau.	$[\alpha]_D$ dans $CHCl^3$.
Pilocarpine base	+ 100°	+ 100°	+ 106°
Isopilocarpine base	+ 46	+ 46	»
Pilocarpate de soude (rapporté à la pilocarpine)	+ 25,5	+ 25,5	»
Isopilocarpate de soude (rapporté à la pilocarpine)	+ 7	— 3	»
Nitropilocarpine	+ 64	»	+ 104
Nitroisopilocarpine	— 8	»	— 14
Nitropilocarpate de soude	+ 54	+ 35	»
Nitroisopilocarpate de soude	+ 47	+ 50	»
Chloropilocarpate d'éthyle	+ 37	»	»
Chloroisopilocarpate d'éthyle	— 3	»	»

6° *Isomérisation par C^2H^5ONa.* — L'éthylate de sodium est certainement le meilleur et le plus sûr de tous les agents d'isomération de la pilocarpine. Son action est aussi rapide que celle de la fusion du chlorhydrate, et n'est pas moins complète; il agit comme un véritable catalyseur et la moindre quantité suffit pour opérer une transformation intégrale; il a en outre l'avantage de produire son effet déjà à froid et d'éviter ainsi l'intervention de réactions secondaires fâcheuses, comme cela arrive souvent dans le procédé de la fusion, où le moindre dépassement de la température ou de la durée peut donner naissance à des quantités plus ou moins notables de métapilocarpine (1). Ce réactif nous a permis de suivre pas à pas, à l'aide du polarimètre, la marche graduelle de la transformation, et c'est lui aussi, nous semble-t-il, qui nous a fourni la preuve la plus convaincante de la nature stérique de l'isomérie. Aussi allons-nous décrire en détail les expériences d'isomérisation en présence de C^2H^5ONa, réalisées sur quelques

(1) V. note IV, *ce vol.*, p. 1204.

dérivés dans la série de la pilocarpine. Toutes ces expériences furent effectuées à froid; les variations du pouvoir rotatoire furent déterminées à certains intervalles de temps jusqu'à déviation constante. Pour faciliter l'interprétation de nos résultats, nous résumons dans un court tableau les pouvoirs rotatoires des différents dérivés sur lesquels ont porté nos opérations. (Voir le tableau ci-dessus.)

SÉRIE I

1° *Pilocarpine + traces de* C^2H^5ONa.

$0^{gr},49$ (2/1000 de mol.) de chlorhydrate de pilocarpine pur P. f. 205°, dissous dans l'alcool absolu, sont exactement neutralisés par 2 cc. d'éthylate de sodium normal et complétés à 20 cc. La solution filtrée, neutre à la phénolphtaléine, accuse une déviation de $4°,15$, soit $\alpha_D = +100°$. Nous avons ajouté à cette solution de 1 à 5 gouttes de C^2H^5ONa normal. (Voir le tableau ci-contre.)

Remarque. — En milieu aqueux des traces de soude restent sans influence sur la déviation de la pilocarpine $\alpha_D = +103°$.

2° *Pilocarpine + 1 mol. de* C^2H^5ONa *+ excès de* C^2H^5ONa *normal* ($0^{cc},2$).

Déviation aussitôt après.....	+ 1°83	$[\alpha]_D = +44°$
— 3 minutes après....	+ 1,67	+ 40
— 30 minutes après....	+ 1,25	+ 30
— 24 heures après.....	+ 0,50	+ 12
— 48 heures après.....	+ 0,30	+ 7,2
	Ne varie plus.	

Remarque. — En milieu aqueux, une molécule de soude plus un petit excès donne aussitôt une déviation constante de + 1°,06, soit $[\alpha_D] = 25°,5$, déviation du pilocarpate de soude.

3° *Nitropilocarpine + traces de* C^2H^5ONa.

$0^{gr},25$ (1/1000 de mol.) de nitropilocarpine sont dissous dans 20 cc. d'alcool absolu :

Déviation	= + 1°6	$[\alpha]_D = +64°$	On ajoute 2 gouttes de C^2H^5ONa normal.
—	+ 1	+ 40	
— 15 m. après.	+ 0,6	+ 24	
— 48 h. après..	+ 0	0	

	1 goutte de C^2H^5ONa normal.		2 gouttes de C^2H^5ONa normal.		5 gouttes de C^2H^5ONa normal.	
Déviation aussitôt après	+ 4°	$[\alpha]_D = + 96°$	+ 3°6	$[\alpha]_D = + 86°4$	+ 2°	$[\alpha]_D = + 48°$
— 1 heure après	»	»	+ 2,06	+ 49,5	+ 1,90	+ 46,6
— 12 heures après	+ 2,7	+ 64,9	+ 1,95	+ 47	+ 1,67	+ 40
— 24 heures après	+ 1,95	+ 47	+ 1,85	+ 44	+ 1,67	+ 40
— 48 heures après	Ne varie plus		Ne varie plus		Ne varie plus	

Témoin.

Isopilocarpine + traces de C^2H^5ONa (3 gouttes).

Déviation initiale	+ 1°95	$[\alpha]_D = 47°5$
— 5 minutes après	+ 1,90	= 45,5
— 4 heures après	+ 1,85	= 44

Remarque. — Au bout de 48 heures la solution évaporée donne quantitativement la nitroisopilocarpine (P. F. 93°).

TÉMOIN.

Nitroisopilocarpine + traces de C^2H^5ONa

$0^{gr},25$ de nitroisopilocarpine dans 20 cc. d'alcool absolu :

Déviation	$= -0°2$	$[\alpha]_D = -8°$	On ajoute 2 gouttes
—	$-0,2$	-8	de C^2H^5ONa nor-
— 48 h. après.	-0	0	mal.
	Ne varie plus.		

4° *Nitropilocarpine + 1 mol. de* C^2H^5ONa *+ excès de* C^2H^5ONa *normal* ($0^{cc},5$).

$0^{gr},5$ (2/1000 de mol.) de nitropilocarpine sont dissous dans l'alcool absolu : on ajoute $2^{cc},5$ de C^2H^5ONa normal et on complète à 20 cc. :

Déviation aussitôt après.....	$-1°$	$[\alpha]_D = 20°$
— 4 heures après....	-2	-10
6 heures après....	$+2,35$	$+17$
— 24 heures après....	$+2,40$	$+18$
	Ne varie plus.	

TÉMOIN.

$0^{gr},5$ de nitroisopilocarpine dans les mêmes conditions :

Déviation aussitôt après.....	$+1°67$	$[\alpha]_D = +33°$
— 4 heures après	$+2,10$	$+12$
— 24 heures après	$+2,40$	$+18$
	Ne varie plus.	

Remarque. — En solution aqueuse 1 molécule de soude plus un petit excès donne avec la nitropilocarpine une déviation immédiate et constante de 1°,75, soit $[\alpha_D] = +35°$ et avec la nitroisopilocarpine une déviation de 2°,5, soit $[\alpha_D] = 50°$.

Il ressort nettement de ces quatre expériences : 1° que des *traces d'éthylate de sodium suffisent à isomériser intégralement* la pilocarpine et la nitropilocarpine (exp. 1 et 3); 2° que l'éthylate de sodium employé en quantité moléculairement équivalente conduit finalement à une déviation correspondant au produit isomérisé et délactonisé (exp. 2 et 4); 3° que l'action délactonisante dans l'alcool absolu est beaucoup plus lente que l'isomérisation, et n'est achevée à froid qu'au bout de 24-48 heures (expérience et témoin 4).

L'isomérisation est donc primaire et la délactonisation secondaire. C'est cette action délactonisante se superposant à l'isomérisation qui nous explique les petites différences de pouvoir rotatoire observées à la fin des expériences 1 et 3 : délactonisation partielle correspondant aux quelques gouttes de C^2H^5ONa employées.

SÉRIE II

5° *Pilocarpate de soude + traces de* C^2H^5ONa.

0gr,49 de chlorhydrate de pilocarpine sont dissous dans l'eau, additionnés de 4 cc. de NaOH normal et évaporés à siccité. Le pilocarpate est repris dans l'alcool absolu, filtré et complété à 20 cc. :

Déviation initiale.....	1°07	$[\alpha]_D = 25°5$	On ajoute 5 gouttes de C^2H^5ONa.
— aussitôt après.	1,06	= 25,5	
— 24 h. après...	1,06	= 25,5	
— 48 h. après...	1,06	= 25,5	
	Ne varie pas.		

Remarque. — On régénère de la solution la pilocarpine inaltérée.

TÉMOIN.

Isopilocarpate de soude + traces de C^2H^5ONa.

0gr,34 de nitrate d'isopilocarpine, traités dans les mêmes conditions, donnent dans l'alcool une déviation initiale de	+ 0°3	$[\alpha]_D = 7°2$
Après addition de 5 gouttes de C^2H^5ONa	0,3	= 7,2
48 heures après	0,3	= 7,2
	Ne varie pas.	

6° *Acide nitropilocarpique + 1 mol. de* C^2H^5ONa *+ excès de* C^2H^5ONa.

α) 0gr,335 (1,25/1000 de mol.) d'acide nitropilocarpique sont dissous dans l'alcool absolu, additionnés de 1cc,25 de C^2H^5ONa et complétés à 20 cc.

Déviation.....	+ 1°83	$[\alpha]_D = + 54°5$	On ajoute 0cc,25 de C^2H^5ONa.
— aussitôt après.	1,83	+ 54,5	
— 48 h. après...	1,83	+ 54,5	
	Ne varie pas.		

β) 0gr,5 (2/1000 de mol.) de nitropilocarpine furent dissous dans l'eau, additionnés de 2 cc. de NaOH normal et évaporés à

siccité. Le nitropilocarpate de soude fut repris dans 20 cc. d'alcool absolu :

Déviation.....	$+2^{\circ}7$	$[\alpha]_D = +54^{\circ}$	On ajoute 4 gouttes de C^2H^5ONa.
— aussitôt après.	$+2,7$	$+54$	
— 48 h. après...	$+2,7$	$+54$	
	Ne varie pas.		

Remarque. — Le résultat est donc le même, soit que l'on parte de l'acide nitropilocarpique, soit que l'on parte de la nitropilocarpine. Dans les deux cas on ne constate pas de modification du pouvoir rotatoire et dans les deux cas nous avons régénéré quantitativement l'acide nitropilocarpique (P. F. 199°).

TÉMOIN.

Nitroisopilocarpate de soude + traces de C^2H^5ON.

$0^{gr},5$ de nitroisopilocarpine, traités dans les mêmes conditions, donnent une déviation initiale de	$+2^{\circ}35$	$[\alpha]_D = +47$
Après addition de 4 gouttes de C^2H^5ONa...	— $+2,30$	$+46$
48 heures après.....	$+2,30$	$+46$
	Ne varie pas.	

7° γ-*Chloropilocarpate d'éthyle + traces de* C^2H^5ONa.

$0^{gr},502$ (1,5/1000 de molécule) de nitrate de γ-chloropilocarpate d'éthyle (P. F. 136°) furent dissous dans l'alcool absolu et additionnés à froid de $1^{cc},5$ de C^2H^5ONa normal pour mettre la base en liberté, puis d'un excès de C^2H^5ONa ($1^{cc},5$) et complétés à 20 cc. :

Déviation aussitôt après	$+1^{\circ}51$	$[\alpha]_D = +37^{\circ}$
— 24 heures après.....	$+1,50$	$+37$
— 48 heures après.....	$+1,48$	$+37$
	Ne varie plus.	

Cette deuxième série d'expériences nous montre que, dès que les groupements acide et alcool sont stabilisés par une salification ou une éthérification, l'isomérisation de la pilocarpine ou de ses dérivés ne s'opère plus par C^2H^5ONa à froid. La conclusion de ces deux séries d'expériences s'impose. Pour que *l'isomérisation par C^2H^5ONa se produise à froid il faut que la fonction lactone subsiste.*

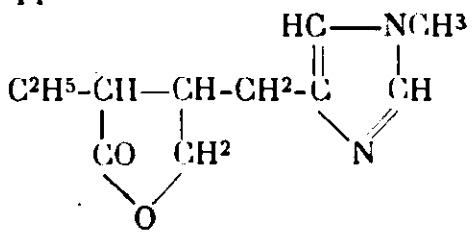
L'ensemble des faits que nous venons de relater nous semble

apporter la preuve la plus décisive que le groupement $\underset{\underset{O}{|}}{CO}\!-\!CH^2$ est la cause et le siège de l'isomérie. Autrement on concevrait difficilement l'influence de la fonction lactone sur l'isomérisation. La conception de Pinner est donc incompatible avec nos faits d'expérience. Et, d'une manière beaucoup plus générale, l'action catalytique isomérisante de l'éthylate de soude nous parait à elle seule une démonstration probante d'une isomérie de nature stérique. Nous retrouvons ici un mécanisme analogue à celui de la transformation de l'hyoscyamine en atropine où la stéréoisomérisation est indiscutable.

La pilocarpine et l'isopilocarpine sont donc deux stéréoisomères.

Elles devront être, par conséquent, représentées par la même formule plane et nous avons à choisir entre les deux schémas I (α et β).

Nous conserverons jusqu'à preuve du contraire la formule développée :



P(4) Méthyl (1) Imidazol.

qui tient compte de la formation de l'acide pilopinique $C^8H^{11}O^4N$ au cours de l'oxydation de la dibromisopilocarpine (1).

Mais l'hypothèse stérique étant adoptée, il reste un second problème à résoudre : l'angle fonctionnel et le genre de cette stéréoisomérie.

Comme Jowett l'avait déjà indiqué, plusieurs hypothèses peuvent être envisagées, soit : 1° que l'isopilocarpine ($\alpha_D = 46°$) procède d'une racémisation partielle de la pilocarpine ($\alpha_D = 100°$) par inversion du C attaché au groupement $\underset{\underset{O}{|}}{-CH^2}$ ou du C lié au carboxyle $\underset{\underset{O}{|}}{-CO}$; 2° soit qu'il y ait inversion totale d'un des C asymétriques; 3° soit que l'on se trouve en outre en face d'une isomérie géométrique *cis* et *trans*. Jowett penchait vers cette dernière hypothèse, en se basant sur les stabilités des acides pilo-

(1) Jowett, *Chem. Soc.*, t. **79**, p. 589.

carpique et isopilocarpique et sur les différences des points de fusion.

Rien ne nous autorise jusqu'à présent à adopter d'une manière ferme l'une ou l'autre de ces possibilités, mais l'analogie qui existe entre l'isomérisation de la pilocarpine et celle de l'hyosciamine, pour laquelle la racémisation du C asymétrique du groupement tropique est démontrée, nous fait plutôt incliner, également dans notre cas, vers l'hypothèse d'une racémisation partielle d'un des deux C asymétriques. Il semble même que c'est le C lié au groupement CH^2 qui est le pivot de la stéréoisomérie. Nous voyons, en effet, que toute modification portant sur le $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}H-\underset{\underset{|}{CH^2}}{|}$ entraîne un changement d'équilibre dans la molécule. Cette mobilité se manifeste d'ailleurs non seulement pour provoquer les transpositions stériques (passage du chloropilocarpate d'éthyle aux éthers anhydropilocarpiques dérivés de la série iso), mais encore pour nous conduire à de véritables isomères de position : acides α et β anhydropilocarpiques et métapilocarpine.

N° 102. — Sur la présence simultanée du nickel et du cobalt dans la terre arable, par **MM. Gabriel BERTRAND** et **M. MOKRAGNATZ.**

(6.11.1922.)

Le nickel et le cobalt sont des métaux beaucoup moins répandus dans la nature que le fer et le manganèse et c'est seulement, comme on va le voir, dans quelques cas exceptionnels que l'on a signalé jusqu'ici leur présence dans les roches cristallines ou sédimentaires.

Le duc de Luynes a observé, en 1836, dans la portion noire d'un banc de grès supérieur du terrain de Paris, situé à Orsay, l'existence de l'oxyde de cobalt associé à ceux de manganèse et de fer, avec des traces de cuivre et d'arsenic. Cette observation, remarquable pour l'époque, a été vérifiée par l'analyse de Bouchardat et celle de Malagutti. Chose curieuse, malgré l'association habituelle de nickel et du cobalt, le premier métal n'a été mentionné dans aucune de ces analyses (1).

Au cours d'un long travail, publié en 1855, le savant danois

(1) *C. R.* (Note de Al. Brongniart), 1836, t. 2, p. 221.

Forchhammer a étudié un grand nombre de roches de formations géologiques très diverses, en y recherchant par une méthode spéciale les éléments métalliques qui s'y trouvent. Dans quatre ou cinq seulement de ces roches, il a rencontré des traces de nickel et de cobalt (1).

De Gouvenain, examinant en 1874 les nodules manganésifères contenus dans les résidus d'exploitation du kaolin d'Echassières, y a trouvé 0,94 0/0 de cobalt avec des traces de nickel (2).

J. Grecq a remarqué dans le sable d'une carrière abandonnée de la commune de Woluwe-Saint-Lambert, près de Bruxelles, des grains recouverts d'un enduit de couleur noirâtre ou brunâtre d'oxydes de fer, de manganèse et de cobalt. Cet enduit a donné à l'analyse des nombres correspondant à la formule $Fe^2O^3 + 2[(MnO, CoO), Mn^2O^3] + 4\,aq$. Grecq le considère comme un mélange de limonite et d'une espèce d'asbolane et pense qu'il est dû, ainsi que la matière noire observée par le duc de Luynes, à des infiltrations d'eaux qui tenaient ces substances en dissolution (3). Cette explication, basée sur le mode de répartition de l'enduit métallique dans la masse du grès, concorde avec la présence déjà plusieurs fois mentionnée du cobalt, à côté du nickel et d'autres métaux, dans des sources d'origine profonde (4).

Enfin, Kraut a caractérisé des traces de nickel et de cobalt dans les cendres de quelques tourbes, de la houille de Bitterfeld et dans les terrains volcaniques du Vésuve (5).

Recherches personnelles.

En appliquant à des échantillons de sols la méthode de recherche et de dosage du zinc dite « au zincate de calcium » (6), nous avons été conduits à découvrir les deux métaux à la fois dans la partie la plus superficielle de l'écorce terrestre, dans la terre arable.

Voici la marche des opérations que nous avons suivie :

Environ un kilogramme de terre, séchée à l'air, a été calciné, en plusieurs fois, dans une capsule de porcelaine et au four à moufle, à la température du rouge naissant, afin de détruire les matières organiques.

(1) *Ann. Phys. Chem.* (4), 1855, t. 50, p. 60.

(2) *C. R.*, 1874, t. 78, p. 1032.

(3) *Bull. Ac. Bruxelles* (3), 1894, t. 28, p. 485.

(4) Notamment par Mazade, *C. R.*, 1852, t. 34, p. 479; et par Hombergs *Journ. f. prakt. Ch.* 1860, t. 80, p. 390.

(5) *Zeit. anorg. Ch.*, 1906, t. 49, p. 1793.

(6) Gabriel Bertrand, *C. R.*, t. 145, p. 989 et 1028. — Gabriel Bertrand et M. Javillier, *Bull. Soc. chim.* (4), 1907, t. 1, p. 63, et 1908, t. 3, p. 114.

Le produit de la calcination, rassemblé dans une grande capsule de porcelaine, a été arrosé avec un litre d'acide chlorhydrique pur, préparé spécialement au laboratoire, et le tout évaporé au bain-marie, presque à sec. On a délayé la masse dans un litre d'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau pure, redistillée comme celle qui avait servie à préparer la solution d'HCl, sous pression réduite dans un appareil en verre. Puis on a chauffé quelques instants, décanté et filtré le liquide. Pour le lavage, on a versé environ 3/4 de litre d'eau pure sur le résidu contenu dans la capsule et, après délayage et repos, on a décanté et filtré. Ce lavage a été répété une demi douzaine de fois, de manière à extraire les substances dissoutes par l'acide à environ 1/1.000 près.

Après concentration sur le bain-marie au volume de deux litres, la solution a été versée dans un litre et demi d'ammoniaque pure, préparée par nous-mêmes. On a filtré sur trois grands filtres en papier et lavé une dizaine de fois le précipité volumineux par délayage dans l'eau ammoniacale et égouttage à fond.

Les liquides ammoniacaux ont été mis à bouillir, en présence de lait de chaux ajouté peu à peu, jusqu'à expulsion *totale* de l'ammoniac. On a vérifié la présence d'un petit excès de chaux libre à la fin de l'opération à l'aide de la phtaléine du phénol.

Le précipité zinco-calcique formé au cours de l'opération renferme le cuivre, le cobalt et le nickel qui, avec le zinc, étaient contenus dans la terre. On a dissous ce précipité dans un excès convenable d'acide chlorhydrique et l'on a traité la solution par l'hydrogène sulfuré, pour séparer le cuivre (1).

Le liquide filtré a été ensuite évaporé presque à sec, le résidu repris par l'acétate d'ammoniac au dixième et précipité par l'hydrogène sulfuré. On a obtenu un mélange de sulfures, de couleur noirâtre, que l'on a redissous dans l'eau régale. On a évaporé à sec, séparé une trace de fer par l'ammoniac en excès, évaporé et chauffé assez fortement pour chasser l'ammoniac et son chlorhydrate, et redissous complètement les chlorures métalliques en s'aidant d'un peu d'acide chlorhydrique. La solution a été de nouveau évaporée presque à sec, pour chasser le gros de l'acide en excès, amenée au volume d'environ 2 cc. et additionnée de nitrite de potassium. Du précipité jaune cristallin de cobaltonitrite ainsi

(1) La présence du cuivre dans la terre arable a déjà été établie, en particulier par les recherches de L. Maquenne et E. Demoussy, *Bull. Soc. chim.*, 1920, t. 27, p. 225.

obtenu, on a séparé l'oxyde de cobalt par la potasse, à la manière ordinaire.

Quant au nickel, on l'a retiré des eaux-mères du cobaltonitrite par précipitation avec la potasse.

Les deux oxydes, l'un d'abord bleu et l'autre d'un beau vert, ont été séchés, calcinés et pesés. Ils ont fourni, chacun pour leur part et avec la plus grande netteté, les réactions caractéristiques des métaux dont ils dérivent.

Les proportions de cobalt et de nickel ainsi trouvées dans la terre arable, quoique très petites, ne sont pas négligeables :

1.100 gr. d'une terre très fertile, provenant de Pantchevo, près de Belgrade, dans laquelle nous avons d'abord reconnu la présence des nouveaux éléments du sol, ont donné $0^{gr},004$ d'oxyde de cobalt, correspondant à $0^{gr},0028$ de cobalt par kilog (soit $2^{gr},8$ à la tonne) et $0^{gr},0194$ d'oxyde nickel correspondant à $0^{gr},0136$ de nickel par kilog (soit $13^{gr},6$ à la tonne).

Un échantillon de terre de jardin de 840 gr., provenant de l'Institut Pasteur, nous a fourni, d'autre part : $0^{gr},0039$ d'oxyde de cobalt, ou $0^{gr},0037$ de cobalt par kilog (soit $3^{gr},7$ à la tonne) et $0^{gr}.0186$ d'oxyde de nickel ou $0^{gr},0174$ de nickel par kilog (c'est-à-dire $17^{gr},4$ à la tonne).

N° 103. — Recherches chimiques sur la sucrase; par E. CANALS (*suite*).

(31.7.1922.)

Parmi les éléments minéraux que l'on peut déceler dans les cendres des diverses sucrases nous avons vu (1) que Mg et P^2O^5 occupent une place prédominante, mais que la teneur en ces éléments, des solutions diastasiques, est très variable.

Existe-t-il une relation entre cette teneur, et le pouvoir hydrolysant de ces solutions diastasiques? C'est ce que nous allons examiner.

DEUXIÈME PARTIE

I. — *Pouvoir hydrolysant des solutions de sucrase.*

Les solutions diastasiques de sucrase sont préparées en prélevant 1 gramme des diverses sucrases analysées dans le précé-

(1) E. Canals. Recherches chimiques sur la sucrase, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1922, t. 31, p. 921.

dent article. On les additionne de 100 cc. d'eau distillée, on ajoute 1 cc. de toluène et on les abandonne en vase clos à 37° pendant 24 heures. On filtre rapidement sur büchner. On prélève 1 cc. de filtrat que l'on fait agir sur 80 cc. de solution de saccharose pur à 20 0/0 pendant 24 heures à 37°, ou encore sur 25 cc. de cette même solution saccharosée pendant 2 heures à la même température.

On dose le sucre réducteur formé sur une partie aliquote, et on rapporte au volume total mis en œuvre.

Dans le dosage du sucre réducteur, il faut tenir compte du pouvoir réducteur du saccharose (1), surtout s'il existe en assez forte proportion. Aussi les dosages qui vont suivre ont été faits avec la méthode que j'ai décrite récemment dans ce *Bulletin* (2) en faisant la correction du cuivre réduit par le saccharose à l'aide de tables dressées à cet effet.

Voici mes résultats :

	Mg en mgr.	P^2O^5 en mgr.	Pouvoir diastasique 1 cc. pendant 24 h. en mgr.	Pouvoir diastasique 1 cc. pendant 2 h. en mgr.
Sucrase I	6,9	38	4700	
— II	8,2	51		1400
— IV	1,6	3	< 10	
— VI	1	3,7		< 10
— VII	0,75	9	30	
— VIII	0,45	6	21	

On voit par ce tableau qu'il existe une relation entre la teneur en Mg et P^2O^5 des sucrases solubles et leur pouvoir diastasique : les sucrases riches en ces éléments sont les plus actives.

Ces résultats semblent confirmer l'hypothèse de Salkowski (3). Cet auteur, après avoir démontré que la présence de la gomme de levure dans la sucrase n'est qu'une impureté, écrit : « Ce qu'est l'invertine, je ne puis pas en réalité le dire, mais si je crois pouvoir exceptionnellement hasarder une opinion voici dans quel

(1) Maquenne. *C. R.*, 1915, t. 161; 1916, t. 162 et *Bull. Soc. Chim.*, t. 31, p. 79.

(2) E. Canals. Sur l'interversion du saccharose dans la liqueur cupro-alcaline, *Bull. Soc. Chim.*, 1922, t. 31, p. 587-588.

(3) Salkowski, *Zeit. phys. Ch.*, 1911, t. 73.

sens : l'invertine est peut-être le sel magnésien d'un acide azoté et phosphoré. » Nous verrons plus loin comment nos résultats peuvent soutenir cette hypothèse. Notons pour le moment l'extrême prudence de l'auteur, elle est sage, surtout si l'on examine d'assez près les travaux, souvent contradictoires, qui ont paru sur cette diastase.

Thomas (1) pense que la sucrase se forme aux dépens de la *cérévisine* de la levure, albumine du type des albumines végétales, capable d'intervertir le saccharose; la protéide phosphorée qu'il a également isolée de la levure, n'ayant aucun pouvoir hydrolisant.

D'autre part, Osborne (2) puis Hafner (3) avaient déjà démontré que l'invertine peut perdre une assez forte proportion de sels minéraux sans que son pouvoir diastasique s'affaiblisse.

Par contre, Michaelis (4) démontre que l'invertine est un colloïde électronégatif, puis met en relief son caractère acide.

Tribot (5) peu après, montre que, par précipitations répétées à l'alcool, on fait perdre des quantités croissantes de MgO à la sucrase, la rendant ainsi de moins en moins active.

Meisenheimer, Gambarjan et Semper (6) débarrassant l'invertine des albumines qui l'accompagnent toujours, obtiennent un produit beaucoup plus actif.

Euler et Svandberg (7) par dialyse font perdre à l'invertine une certaine quantité d'azote et exaltent ainsi son pouvoir hydrolisant.

Enfin ces mêmes auteurs (8) ont montré tout dernièrement qu'après dialyse profonde, P de la sucrase appartient à un composé organique. Les préparations dialysées les plus riches en P possédant un plus grand pouvoir d'inversion.

Sans vouloir conclure trop tôt, remarquons néanmoins que les travaux mettant en relief le rôle des éléments minéraux dans la sucrase sont plus nombreux et peut-être aussi les plus convaincants.

Pourtant, on ne peut s'empêcher de remarquer que les différents auteurs ont employé comme moyens de purification de la sucrase,

(1) Thomas, *C. R.*, 1914, t. 158.
(2) Osborne, *Zeit. phys. Ch.*, 1899, t. 28, p. 309.
(3) Hafner, *Ibid.*, 1904, t. 42, p. 134.
(4) Michaelis, *Biochem. Zeitschr.*, 1908, t. 7; 1909, t. 16.
(5) Tribot, *C. R.*, 1908, t. 147, p. 705.
(6) Meisenheimer, Gambarjan et Semper, *Biochem. Zeitschr.*, 1913, t. 54.
(7) Euler et Svandberg, *Zeit. physiol. Ch.*, 1920, t. 110.
(8) *Ibid. Zeit. physiol. Ch.*, 1921, t. 112.

tantôt la précipitation par l'alcool, tantôt la dialyse et quelquefois même les deux : précipitation suivie de dialyse.

Ces moyens conviennent-ils également, dans une purification proprement dite? C'est ce que nous allons examiner.

II. — *Dialyse des solutions de sucrase.*

Pour cette étude, je me suis d'abord servi de la *sucrase I.* Je rappelle l'analyse de ses cendres :

Cendres solubles dans H^2O.	Cendres solubles dans NO^3H 1/10e.
K = traces	Fe = traces
Na = présence	Al = traces
SO^4H^2 = traces	Ca = présence
PO^4H^3 = présence	Mg = présence
HCl = traces	PO^4H^3 = présence

Cendres insolubles dans les acides.

SiO^2 = presence

Fe + Al = présence

Avec 1 gr. de cette sucrase et 100 cc. d'eau distillée additionnée de 1 cc. de toluène, je préparais une solution diastasique qui renfermait dans ses cendres :

Cendres solubles dans H^2O.	Cendres solubles dans NO^3H 1/10e.
Na = traces	Ca = présence
PO^4H^3 = présence	Mg = présence en proportions notables
	PO^4H^3 = présence en proportion abond.

Le dosage du Mg et P^2O^5 dans ces cendres avait donné les résultats :

$$Mg = 6,9^{mgr}$$
$$P^2O^5 = 38,0$$

Le dialyseur que j'ai utilisé pour ces expériences est le classique dialyseur de Graham, avec une membrane de parchemin de $12^{cm},5$ de diamètre. La solution diastasique obtenue avec 1 gr. de sucrase, 100 cc. d'eau distillée et 1 cc. de toluène filtrée sur büchner après un séjour de 24 heures à 37° en vase clos, était placée, dans le dialyseur, la dialyse étant faite contre 350 cc. d'eau redistillée sous pression réduite.

Après 24 heures de dialyse, la solution diastasique est recueillie,

évaporée et calcinée. Dans les cendres on dose Mg et P^2O^5. Voici mes résultats :

Solutions diastasiques.	A.	B.	C.	D.
Mg en milligrammes.....	4,1	3,6	4	3,9
P^2O^5 —	16	16	16,1	19

On voit déjà par ces chiffres que le magnésium dialyse moins facilement que P^2O^5, puisque la solution diastasique perd en 24 heures de 40 à 44 0/0 environ de Mg tandis qu'elle perd jusqu'à 58 0/0 de P^2O^5.

Reprenant, les mêmes expériences, avec la même sucrase, mais en déterminant la teneur en Mg et P^2O^5 des solutions diastasiques après des durées différentes de dialyse, on obtient les chiffres suivants :

	Mg en mgr.	P^2O^5 en mgr.	Chiffres rapportés à 100.	
			Mg.	P^2O^5.
Avant dialyse. Solution diastasique.....	6,9	38	100	100
Après 3 h. dialyse. Solution diastasique.	5,7	35	82,7	92,3
— 6 — — .	»	»	»	»
— 10 — — .	5,4	28	78,2	73,9
— 18 — — .	5,1	25	71	65,7
— 24 — — .	4,1	16	59,3	42

Dès le début, la solution diastasique abandonne donc une plus grande quantité de Mg que de P^2O^5 mais après 6 heures, alors que Mg ne s'élimine que faiblement, la perte en P^2O^5 s'accentue de plus en plus.

Or, en mesurant le pouvoir diastasique de ces solutions plus ou moins longuement dialysées, on s'aperçoit que non seulement la perte de Mg et P^2O^5 n'affaiblit pas le pouvoir hydrolysant, mais au contraire, entraine une exaltation de ce pouvoir, tout comme l'avaient déjà observé Euler et Svandberg en étudiant le même phénomène par rapport à Az. Ainsi en prélevant 1/2 et 1 cc. de la même solution diastasique, à des moments différents pendant la dialyse, et les faisant agir sur 25 cc. de solution de saccharose

à 20 0/0 à 37° pendant des temps déterminés on obtient les résultats qui suivent :

	Pertes 0/0 en		Sucre interverti en milligrammes			
	Mg.	P^2O^5.	1/2 cc. pendant 1/2 heure.	1 cc. pendant 1 heure.	1 cc. pendant 2 heures.	1 cc pendant 2 h. 30.
Avant dialyse	0	0	62	178	237	240
Après 3 h. de dialyse.	17.3	7.7	62	178		
— 6 — .	»	»	64	176	267	
— 24 — .	40.7	58	62	206	350	400

Donc, à une perte par dialyse de 40 0/0 de Mg et 58 0/0 de P^2O^5 correspond une augmentation sensible du pouvoir diastasique de la sucrase.

Renouvelant ces mêmes expériences avec une autre sucrase, la *sucrase II* des tableaux précédents, on obtient des résultats de même allure :

	Teneur de la solution diastasique.		Pertes 0/0 en		Sucre interverti en mgr.
	Mg en mgr.	P^2O^5 en mgr.	Mg.	P^2O^5.	1 cc. pendant 2 h. 30.
Avant dialyse ..	8,2	51	0	0	1725
24 h. de dialyse.	4,8	17	41.5	66.7	2000

La perte en Mg est à peu près la même que dans le premier cas examiné, mais celle en P^2O^5 est encore plus élevée.

On voit donc par ces exemples que :

1° Par dialyse on peut exalter le pouvoir diastasique des sucrases, fait déjà signalé par Euler et Svandberg ;

2° Tout le Mg et P^2O^5 de ces solutions diastasiques n'est pas nécessaire à l'action hydrolysante ; donc nos premiers résultats sur la relation entre la teneur en Mg et P^2O^5 des sucrases et leur pouvoir diastasique, ne sont pas suffisants pour étayer l'hypothèse de Salkowski ;

3° Le magnésium paraît être moins facilement dialysable que P^2O^5.

III. — *Précipitation des solutions de sucrase par l'alcool.*

On a cherché à purifier la sucrase, par précipitations répétées dans l'alcool; or, dans ce cas, on obtient des sucrases de moins en moins actives.

Tribot avait bien mis ce fait en lumière; par précipitations répétées, il enlevait des quantités croissantes de Mg et l'activité de la sucrase diminuait de plus en plus sans toutefois devenir nulle. Malheureusement il tire, un peu trop hâtivement de ces xpériences, la conclusion suivante : plus la sucrase est riche n magnésie, plus son action sur le saccharose est grande. Nous avons vu par l'étude de la dialyse de la sucrase soluble, oe qu'il aut penser de cette conclusion.

A mon tour j'ai repris ces expériences, sur la précipitation par 'alcool.

Avec la *sucrase I*, je prépare des solutions diastasiques à 1 gr. pour 24 cc. d'eau distillée et 1 cc. de toluène. Après 24 heures de séjour à 37° ces solutions sont filtrées au büchner, puis précipitées par parties égales d'alcool à 95°. Les précipités sont recueillis par centrifugation, dissous dans la quantité d'eau distillée nécesssaire. Les nouvelles solutions sont évaporées et calcinées. Le dosage ndique alors :

	Avant précipitation.	Après précipitation.		Pertes 0/0 en	
		A.	B.	A.	B.
g en milligrammes..	6,9	3,9	4,1	42.1	40.7
$^2O^5$ — ..	38	8	12,6	79	67

Par une seule précipitation à l'alcool, on enlève à peu près la ême quantité de magnésium que par 24 heures de dialyse; la uantité de P^2O^5 éliminée est au contraire plus élevée.

Or, si on détermine le pouvoir diastasique de la sucrase précitée par l'alcool, on observe une forte diminution du pouvoir ydrolysant. Ainsi :

	Pertes 0/0 en		Sucre interverti en milligrammes		
			Solution diastasique à 1 0/0.		Solution diastasique à 1/2.
	Mg.	P^2O^5.	1/2 cc. pendant 2 h. 1/2.	1 cc. pendant 15 h.	1 cc. pendant 2 h. 1/2
Avant précipitation	0	0	110	690	600
Après précipitation.....	40.7	67	10	220	112

Avec la *sucrase II* on obtient des résultats analogues :

	Teneur de la solution diastasique.		Pertes 0/0 en		Sucre interverti en mgr. Solution diastasique à 1/2
	Mg en mgr.	P^2O^5 en mgr.	Mg.	P^2O^5.	1 cc. pendant 2 h. 1/2
Avant précipitation	8,2	51	0	0	3850
Après précipitation	6,6	20,6	20	60	435

Donc, par la précipitation par l'alcool, on altère profondément le pouvoir d'inversion. Observons, en outre, que P^2O^5 est ici aussi plus fortement éliminé que Mg.

CONCLUSIONS

De l'examen de ces chiffres et tableaux il semble bien que l'on peut donner les conclusions suivantes :

1° La précipitation par l'alcool ne peut servir comme moyen de purification de la sucrase, la dialyse, au contraire, peut être recommandée;

2° La précipitation par l'alcool, tout comme la dialyse pendant 24 heures, font perdre à la sucrase des quantités à peu près semblables de Mg et P^2O^5. Or, comme dans le premier cas le pouvoir diastasique est fortement diminué, tandis que dans le deuxième il est augmenté, on ne saurait tirer de relation précise entre la teneur totale en Mg et P^2O^5 d'une sucrase soluble et son pouvoir diastasique;

3° Du fait que le magnésium de la sucrase dialyse moins facilement que P^2O^5 et qu'il est séparé moins facilement aussi de la diastase par le traitement à l'alcool, on peut penser que Mg entre pour une plus grande part dans la constitution de la micelle de la sucrase.

4° Ne pourrait-on pas admettre enfin que l'action néfaste de l'alcool sur le pouvoir diastasique de la sucrase résulte de modifications profondes dans le système colloïdal de l'enzyme, sous l'influence d'un traitement assez brutal, par ce liquide précipitant? (*A suivre.*)

N° 104. — Étude biochimique des laminaires. Variations des principaux constituants. Leurs relations, leur dépendance des conditions extérieures; leur rôle; par **M. P. FREUNDLER** et **Mlles LAURENT** et **MÉNAGER** (1).

(7.4.1922.)

L'étude des variations de l'iode (2) chez les principales laminaires bretonnes (région de Roscoff et des îles Saint-Quay) nous a conduits à déterminer simultanément les sels minéraux fixes, les hydrates de carbone réducteurs et de réserve, le tangacide et la cellulose. Les méthodes de dosage de ces constituants seront décrites ultérieurement.

Nous avons observé, en outre, certaines relations entre ces teneurs, la pigmentation jaune et les conditions météorologiques et océanographiques.

Cette étude, malgré ses lacunes, nous amène à une conception particulière du rôle de l'iode, que nous formulerons tout à l'heure. La publication de cette note a uniquement pour but de nous réserver la poursuite de ces recherches et de nous permettre d'attendre l'époque favorable où les vérifications nécessaires deviendront possibles.

Remarques générales.

La reprise végétative du printemps a été caractérisée, cette année, chez les *L. Saccharina*, et même chez les *L. Flexicaulis*

(1) Ce mémoire constitue le pli cacheté n° 315, déposé le 7 avril 1922.

(2) *C. R.*, 1921. Recherches sur les principales laminaires; recherche variation de l'iode. Notes de l'Office des Pêches.

par un renouvellement *général* de la fronde (grandes marées de février et de mars), et chez les *Saccorhiza bulbosa*, par une croissance particulièrement rapide.

Nous considérons ce phénomène comme étant une conséquence de l'insolation intense de l'été 1921.

D'autre part, les *L. Cloustoni*, probablement moins sensibles grâce à leur habitat plus profond, à l'action du soleil, ont présenté un décalage d'environ un mois dans la chute du taux d'iode de la vieille fronde au moment du cloisonnement, *les algues de Roscoff étant en avance sur celles du Portrieux*.

Nous pensons que cette différence est attribuable à l'effet de la contre-nappe océanique chaude qui longe la côte nord de la Bretagne et se prolonge jusqu'à Jersey sans pénétrer *intégralement* dans l'intérieur de la baie de Saint-Brieuc.

Elle devrait donc se reproduire chaque année.

Variations observées entre les principaux constituants.

Nos observations se rapportent surtout aux *L. Cloustoni*; certaines s'appliquent aussi aux *L. Flexicaulis*, aux *Saccharina*, aux *S. bulbosa* et même aux *H. lorea*.

VARIATIONS GÉNÉRALES.

Seuls les *hydrates de carbone* se comportent d'une façon à peu près uniforme.

Conformément aux observations de M. Lapicque (1), les hydrates de réserve (laminarine) apparus au printemps dernier ont augmenté en été, ont atteint leur maximum (10 0/0 environ) en septembre, puis ont décru rapidement pour disparaître en presque totalité en janvier ou février 1922. Même les jeunes plantes (*L. Saccharina*, *L. Flexicaulis*, *S. bulbosa*) et les nouvelles pousses (*L. Cloustoni*) sont exemptes ou presque exemptes de laminarine et de sucres réducteurs.

La *matière minérale fixe* et la *cellulose* ont présenté un maximum très net dans la saison d'hiver, pour les vieilles algues bien entendu; toutefois, les jeunes *Saccharina* de février sont également très riches en sels (KCl).

(1) *C. R.*, 1919, p. 1426.

VARIATIONS PARTICULIÈRES.

L. Cloustoni :

Nos observations se rapportent surtout à l'iode, au tangacide et à certains sels.

A Roscoff, de janvier à février (époque du développement de la jeune pousse et du cloisonnement), les teneurs respectives du stipe et de la vieille fronde ont été les suivantes :

		Janvier.	Février.
Iode (1)	Stipe	0.810	0.553
	Fronde	0.740	0.491-0.545
Tangacide (1)	Stipe	56.9	36.2
	Jeune pousse	»	26.2
	Fronde	21.6	14.5-15.2

Au Portrieux, la chute d'iode dans la vieille fronde a été observée seulement sur la récolte de mars ; il nous manque malheureusement les chiffres afférents aux marées de janvier.

		Février.	Mars.
Iode	Stipe	0.664	0.661
	Jeune pousse	0.507	0.551
	Fronde	0.882	0.700-0.750
Tangacide	Stipe	»	33.4
	Jeune pousse	32.5	29.7
	Fronde	29.8	30.6

Notons, en passant, que la jeune pousse fournit des cendres très peu fusibles, donc surtout calciques, et que d'une façon générale, les efflorescences salines font défaut ou sont très peu abondantes sur les L. Cloustoni desséchées.

L. Saccharina :

Les observations relatées ici se rapportent à de jeunes individus, nés à des époques différentes, mais ayant à peu près le même âge.

En 1921, la teneur en iode (compte tenu des conditions de dessiccation) passe par un maximum en juillet et août, époques correspondant aux maxima d'insolation et de pigmentation jaune. En septembre, celle-ci tend à diminuer, des taches vertes de

(1) Chiffres rapportés à 100 p. d'algue sèche.

chlorophylle apparaissent, le taux d'iode descend considérablement :

	Mars.	Juillet.	Août.	Septembre.
Iode 0/0	0,605	0,712	0,760	0,468

Rappelons à ce propos que ce sont les Saccharina de juillet qui ont présenté au degré le plus élevé le phénomène déjà signalé de la diminution de l'iode pendant la dessiccation.

En février 1922, à Roscoff, le cloisonnement caractéristique du renouvellement de la lame, n'apparaît que sur quelques individus; la teneur en iode de ceux-ci est moyenne (0,55 0/0). A la même époque, au Portrieux, le renouvellement est très général; la taille totale (jeune et nouvelle fronde) est sensiblement double de celle des Saccharina de Roscoff ; le taux d'iode est égal environ à 0,3 0/0 dans la jeune pousse et à 0,2 0/0 dans la vieille fronde. Enfin, en mars, au Portrieux, la vieille lame a sensiblement disparu ; la jeune renferme 0,29 0/0 d'iode.

Ajoutons que les laminaires de février et mars se recouvrent, aussitôt que la dessiccation est un peu avancée, d'efflorescences constituées par du chlorure de potassium presque pur (teneur en cendres de l'ordre de 40 0/0); elles ne renferment, bien entendu, que peu ou pas de pigment jaune.

L. Flexicaulis :

Sauf en ce qui concerne les hydrates de carbone, les cendres et la cellulose, nos observations comportent trop de lacunes pour pouvoir être interprétées actuellement.

S. bulbosa :

En février 1922, les jeunes Sacchorhiza, dont la taille atteint, pour certains, 3 mètres, ne renferment que des traces d'iode (0,07 à 0,08 0/0). Les efflorescences salines sont constituées surtout par du chlorure de sodium.

H. lorea :

Un lot d'Himanthalia de Roscoff, récolté en mars 1921 et analysé à plusieurs reprises, a fourni encore moins d'iode ; les efflorescences sont analogues à celles des *Saccorhiza*.

Conséquences des faits précédents.

Les laminaires vivaces diffèrent essentiellement des laminaires annuelles (*Saccorhiza*, *Himanthalia*, *Fucus*), en ce que, tout

moins à l'époque de la reprise végétative, celles-ci renferment peu ou pas d'*iode fixe*.

D'autre part, à la même époque (fin de l'hiver), toutes les algues sont complètement dépourvues d'hydrates de carbone de réserve, en même temps que fait défaut l'actinisme solaire qui pourrait, par l'assimilation chlorophyllienne, les renouveler.

Cette reprise végétative exigeant néanmoins une énergie considérable, nous pensons que celle-ci provient, chez les algues vivaces, d'une réserve d'iode, introduite chez les Saccharina Phyllitis pendant l'été (maximum d'insolation) et à des époques non connues et probablement par un autre mécanisme chez les Cloustoni et les Flexicaulis; cet iode serait emmagasiné et fixé grâce à la présence d'un pigment spécial qui n'existerait, ni chez les algues annuelles, ni chez les jeunes individus; il est transporté, tout au moins chez les Cloustoni, par le tangacide de la réserve *stipe*, vers la jeune pousse qui l'utilise.

Les tissus des jeunes Saccharina, très lâches, sont le siège d'une circulation osmotique intense qui accumule à l'intérieur le chlorure de potassium; il en est de même des Saccorhiza, avec cette différence que c'est le chlorure de sodium qui prédomine; les unes et les autres sont pauvres en iode; mais il n'est pas démontré que l'iode n'intervient pas dans la synthèse des tissus cellulosiques; il est seulement certain que l'algue n'a pas la propriété de le fixer d'une façon plus ou moins stable.

Quant à la nature du composé iodé et au mécanisme par lequel il fournit de l'énergie, nous n'en savons encore rien.

L'hypothèse la moins invraisemblable que nous puissions formuler actuellement est qu'il s'agit d'une forme de l'iode (élémentaire ou complexe) endothermique, et douée d'une grande mobilité, peut-être par suite de son état colloïdal ou vésiculaire; cette forme d'iode, produite ou accrue grâce à l'énergie solaire, stabilisée par un pigment jaune *dans l'algue vivante*, fournirait, au moment du renouvellement du tissu, par un processus peut-être inverse de celui qui lui a donné naissance, l'énergie nécessaire pour le travail végétatif.

La principale objection à cette conception est que, jusqu'à présent, il ne nous a pas été possible de fixer le produit de rétrogradation par un agent chimique (chaux sodée, argent au rouge) tandis que l'analyse des algues accuse une diminution considérable du taux d'iode.

Mais ces expériences sont poursuivies, car elles n'ont qu'une valeur négative.

Paris, 7 avril 1922.

ADDITION AU MÉMOIRE PRÉCÉDENT.

(11.11.1922).

Les observations effectuées par nous, depuis le dépôt du pli cacheté n° 315, peuvent être résumées sommairement comme suit :

Influence de l'insolation sur la teneur en iode. — Les algues de 1921 qui ont été soumises à une insolation énergique, étaient très riches en iode. Celles de 1922, qui ont manqué de soleil, présentent une diminution considérable, dans le rapport de 5 à 3 pour certaines régions.

Variation avec la région. — La diminution précédente, peu accusée au Portrieux (1), plus marquée à Roscoff, est très accentuée dans la région N.-O. du Finistère (Plouguerneau-le Conquet) où la teneur moyenne est tombée de 0,5 à 0,35 en moyenne.

Nous attribuons ces différences, d'une part, au régime des eaux océaniques chaudes et des eaux froides de la Manche, d'autre part à l'affusion par ruissellement dans la dernière région d'une grande quantité d'eau douce (pluie), très défavorable à la vitalité des laminaires.

Nature de l'iode des algues. — L'action de l'alun ferrique sur l'extrait bisulfitique ne libère que les 9/10e environ de la quantité existante. L'iode extrait est, au contraire, entièrement précipitable par le sulfate de cuivre en présence d'un excès de bisulfite.

De plus, le dosage colorimétrique (azotite, acide sulfurique et tétrachlorure) fournit des chiffres très voisins (2-4 0/0) de ceux de la méthode au permanganate.

La majeure partie de l'iode des algues se trouve donc sous la forme de combinaison organique assez instable.

D'autre part, nous avons constaté à plusieurs reprises que la teneur en iode dosable au bisulfite ou par incinération s'élève spontanément avec le temps dans des lots d'algues de printemps, échantillonnés avec toutes les garanties possibles, et préservés contre tout apport extérieur (de 0,55 à 0,80 environ pour des frondes de *L. Cloustoni* analysées en mai et octobre, provenant d'un même lot, le second échantillon ayant été conservé dans un flacon bouché à l'émeri et paraffiné).

Il y aurait donc réversibilité du phénomène de transformation de l'iode ou du composé iodé.

Pigments jaunes et rouges. — Les algues de surface (L. Flex-

(1) 1,44 0/0 dans les Flexicaulis d'octobre 1921 contre 1,88 0/0 en 1922.

caulis et L. Saccharina) renferment un pigment jaune, justiciable de l'action du bisulfite (décoloration) virant au brun par l'action des oxydants.

Les algues de profondeur (L. Cloustoni) contiennent, en outre, un pigment rouge, très stable, insoluble dans le bisulfite et l'eau douce, soluble en rouge intense dans l'ammoniaque.

Nous pensons que la fixité de l'iode est liée d'une façon intime à la présence de ces pigments qui paraissent faire défaut dans les Fucus, les Himanthalia, les Saccorhiza, etc. (algues annuelles).

Algine (tangacide). — Ce colloïde paraît jouer le rôle de lipoïde et de concentrateur de sels. Il adsorbe, en donnant un gel insoluble, jusqu'à 20-25 0/0 de son poids de chlorure de calcium ; il retient également, à l'état de sol (alginates alcalins), des quantités notables de chlorures alcalins. L'algine libre précipitée peut entraîner 90-95 0/0 d'eau.

Les propriétés d'adsorption de l'algine varient avec l'âge des tissus. Elles sont douées de spécificité.

Enzymes ou diastases. — L'extrait bisulfitique, débarrassé de l'excès de SO^2 par la chaux, puis carbonaté et filtré, subit spontanément et très rapidement une hydrolyse et une fermentation, qui fournit, entre autres produits, de l'alcool, aux dépens de la laminarine dissoute par le bisulfite de chaux. Les enzymes de l'algue n'ont donc pas subi d'altération essentielle.

Conservation des algues. — La dessiccation à l'air, réalisée pratiquement par les goémonniers, permet de conserver indéfiniment les laminaires. On obtient un résultat analogue en maintenant celles-ci complètement immergées dans de l'eau de mer additionnée d'une certaine quantité du sel que l'algine concentre spécifiquement à l'intérieur des tissus de l'algue vivante (chlorure de potassium pour les *L. Saccharina*, etc.).

La publication sommaire des observations précédentes est nécessitée par le fait que diverses circonstances nous empêcheront de poursuivre ces recherches pendant une période assez longue.

Nous publierons dans le courant de l'année, dans le *Bulletin de l'Office des Pêches*, un mémoire détaillé dans lequel seront exposés les méthodes et les résultats analytiques (1), ainsi que les conclusions d'ordre général ou particulier auxquelles nous avons été conduits.

(1) Environ 300 dosages d'iode, de cendres, d'humidité, d'algine, de cellulose, de sucres et de laminarine.

N° 105. — Nouvelles applications analytiques du réactif de Nessler. — Caractérisation des cétones; dosage des aldéhydes; par **MM. J. BOUGAULT** et **R. GROS**.

(25.10.1922.)

Le réactif de Nessler (solution alcaline de chloroiodomercurate de potassium) est utilisé fréquemment pour la caractérisation de l'ammoniaque et parfois son dosage lorsqu'il s'agit de très petites quantités; c'est là son principal emploi.

Il a, en outre, été appliqué à la caractérisation des aldéhydes qui le réduisent en donnant suivant les cas un précipité de mercure ou d'iodure mercureux; il a reçu pour cet usage le nom de « réactif de Crismer », du nom du chimiste qui a signalé cette réaction.

Nous nous proposons dans cette note de montrer le parti qu'on peut en tirer :

1° Pour la caractérisation des acétones;

2° Pour le dosage de certaines aldéhydes.

I. *Caractérisation des acétones.* — Les acétones, ajoutées au réactif de Nessler, déterminent rapidement et à froid la formation d'un composé mercurique, blanc jaunâtre, à peu près de même couleur pour toutes les acétones que nous avons essayées.

Par acidulation ou par addition d'un cyanure alcalin, ce précipité se dissout en libérant l'acétone.

Il en est ainsi avec l'acétone ordinaire, la méthyléthylcétone, la cyclohexanone, la triméthylcyclohexénone, l'acétophénone, la *p*-méthoxyacétophénone, etc.

La sensibilité de la réaction est variable suivant les acétones considérées, plus grande avec les acétones de poids moléculaire faible; c'est ainsi qu'on peut déceler moins de un milligramme d'acétone dans 1000 gr. de solution.

Le dispositif suivant se prête particulièrement bien à la recherche de l'acétone ordinaire dans les liquides organiques :

Sur une plaque de verre, on place un cristallisoir de 100 à 200 cc. contenant le liquide à examiner; ce cristallisoir supporte un triangle de verre sur lequel repose une petite capsule contenant 10 cc. de réactif de Nessler. On recouvre le tout d'une cloche de dimension appropriée et on abandonne pendant un temps suffisant.

On pourra tout aussi bien remplacer le dispositif ci-dessus par un dessiccateur du type couramment employé dans les laboratoires.

Quel que soit le système adopté, si le liquide contient au moins un milligramme d'acétone, au bout d'une heure ou deux, suivant la température, il se forme dans le réactif un trouble suivi du ppté blanc jaunâtre caractéristique. La réaction est encore nette avec 1/10 de milligramme, mais seulement au bout de 24 heures.

On peut donc rechercher aussi commodément et avec une grande sûreté un milligramme d'acétone dans un litre d'urine ou d'un sérum sanguin.

Ceci nous a permis de trancher la question de la présence de l'acétone normale dans l'urine, question sur laquelle les auteurs ne sont pas d'accord.

Il résulte de nos expériences que l'urine normale ne contient pas d'acétone à l'état libre, ou du moins en quantité inférieure *à un milligramme par litre.*

Nous recommandons d'aciduler l'urine avant de la soumettre à cet essai, afin d'empêcher le dégagement d'ammoniaque qui pourrait nuire à la netteté de la réaction.

Malgré cela, presque toujours il se dégage des urines des traces de composé réducteur volatil, soluble dans le réactif, de sorte qu'en opérant sur des urines d'une teneur de 1 milligr. d'acétone par litre, la réaction obtenue est moins nette (le précipité d'une couleur plus grisâtre) qu'en opérant sur une simple solution aqueuse au même titre.

II. *Dosage des aldéhydes.* — Nous nous sommes proposés d'examiner si la réaction réductrice des aldéhydes sur le réactif de Nessler pouvait être utilisée pour leur dosage.

Deux conditions étaient indispensables pour arriver à ce but; il fallait :

1° Que l'oxydation de l'aldéhyde en acide fut totale et sans réaction secondaire.

2° Qu'on pût disposer d'un moyen de mesurer la réduction du réactif produite par l'aldéhyde.

Il résulte de nos essais qu'un certain nombre d'aldéhydes s'oxydent très régulièrement par le réactif de Nessler. D'autre part, il est possible de mesurer, par l'emploi de l'iode, la réduction correspondant à la quantité d'aldéhyde mise en jeu.

Le sel mercurique ne sert ici que d'intermédiaire et tout se passe comme si l'iode oxydait directement l'aldéhyde suivant :

$$R\text{-}CHO + H^2O + 2I = 2HI + R\text{-}CO^2H$$

Le dosage se pratique ainsi :

Dans un flacon bouchant au verre, on met la solution aqueuse d'aldéhyde à doser (correspondant, par exemple, à une quantité d'aldéhyde de 1 à 5 centigr. suivant le poids moléculaire), puis on ajoute un excès de réactif, 30 cc. environ (1), puis 10 cc. de lessive de soude.

Après un temps, variable avec les aldéhydes, jamais moins d'un quart d'heure, on neutralise la soude, en refroidissant, par un léger excès d'acide chlorhydrique dilué au quart, puis on ajoute un excès de solution décinormale d'iode.

Les composés mercureux et le mercure déposés se dissolvent assez rapidement en consommant la quantité d'iode nécessaire pour les ramener à l'état mercurique, c'est-à-dire la quantité d'iode qui mesure le degré de réduction.

On titre alors l'excès d'iode non employé, par addition d'hyposulfite de soude décinormal.

Le calcul s'effectue en comptant 2 atomes d'iode disparus par molécule d'aldéhyde.

Un certain nombre de précautions sont à observer :

1° Essayer préalablement la lessive de soude qui sert à la préparation du réactif.

Pour cela, à 10 cc. de lessive de soude dilués avec 30 cc. d'eau, on ajoute 10 cc. de solution d'iode décinormale, puis on acidule légèrement par l'acide chlorhydrique et on titre l'iode régénéré. On devra théoriquement retrouver tout l'iode ajouté. Ce n'est pas le cas en général. Il faut alors préparer soi-même sa lessive de soude avec de la soude pure, ou encore tenir compte par une expérience témoin de la cause d'erreur introduite de ce chef.

2° Employer plutôt un excès de réactif de Nessler pour éviter autant que possible la formation de mercure métallique, celui-ci étant beaucoup plus long à redissoudre dans l'iode que les sels mercureux.

3° Refroidir avec soin pendant la neutralisation de la soude par l'acide chlorhydrique pour éviter la mise en liberté d'iode par échauffement notable qui se produirait.

4° S'assurer, avant d'effectuer le titrage de l'excès de l'iode, que tout le mercure a bien été dissous. Il faut regarder de très près.

(1) Nous préparons à part la solution mercurielle et nous ajoutons la lessive de soude extemporanément.

Solution mercurielle : bichlorure de mercure, 13gr,55 ; iodure de potassium, 36 gr. ; eau distillée, 500 cc.

car le mercure à l'état de poudre grise très fine et très dense est peu apparent.

5° Avoir soin de solubiliser complètement l'aldéhyde dans la prise d'essai pour éviter les gouttelettes huileuses qui réagissent plus lentement et parfois incomplètement, emprisonnées qu'elles sont dans le précipité mercureux.

6° Le titre de la solution d'iode à employer doit être tel que la quantité de liqueur consommée dans la réaction puisse être mesurée avec une précision suffisante.

* * *

Nous avons ainsi effectué avec de très bons résultats le dosage des aldéhydes suivantes : aldéhyde formique, furfurol, benzaldéhyde, pipéronal. En opérant sur 10 cc. de solution ayant un titre voisin de 0gr,50 pour 100 cc., nos chiffres oscillent autour de 100 p. 100 avec de très faibles écarts, 0,1 à 0,3 0/0.

Voici par exemple les chiffres obtenus dans le dosage du *pipéronal* en opérant sur 10 cc. d'une solution d'un titre de 0gr,50 pour 100 cc. et contenant 25 0/0 d'alcool méthylique (dont nous signalons l'action sur le Nessler un peu plus loin) nécessaire pour la parfaite solubilité de l'aldéhyde. La prise d'essai est mise en contact avec 30 cc. d'une solution d'iodomercurate de potassium de concentration double de celle utilisée pour le réactif de Nessler, on ajoute la quantité proportionnelle de lessive de soude, soit 18 cc. :

Temps de contact avant acidulation.	Quantités pour 100 d'aldéhyde retrouvées.
2 minutes	72.17
3 m. 30 s.	84.56
10 minutes	99.18
45 minutes	100.00
29 heures	100.00
5 jours	100.00

N.-B. — Il est évident que dans ces résultats nous avons tenu compte de l'action propre de l'alcool méthylique, ou plutôt des impuretés qu'il apporte.

Pour l'*aldéhyde formique*, dans des conditions analogues, le terme de la réaction est atteint en moins de 5 minutes, mais pour plus de sûreté nous laissons 10 minutes en contact.

Le *furfurol* marche également avec rapidité, c'est ainsi qu'au

bout de 15 minutes nous retrouvons 99.2, 99.6 0/0 de l'aldéhyde engagée. Après 20 heures de contact les résultats étaient les mêmes.

Pour cette dernière aldéhyde qu'il est quelquefois nécessaire de doser en solution très diluée, nous avons aussi opéré avec une solution à 0,05 0/0, effectuant ainsi le dosage sur $0^{gr},005$ à l'aide d'une solution d'iode centinormale ; nos chiffres oscillent entre 98 et 100 0/0.

Mais toutes les aldéhydes ne nous ont pas fourni d'aussi bons résultats, pour des raisons que nous ignorons d'ailleurs. La vanilline, en particulier, n'est oxydée qu'avec une lenteur extrême, rendant le dosage impraticable. L'acroléine nous a donné des résultats constamment trop éleves de 20 à 25 0/0; sans doute la liaison éthylénique subit elle-même une oxydation. Nous avons remarqué, en effet, qu'un certain nombre de carbures non saturés sont susceptibles de réduire le réactif de Nessler.

*
* *

Ces résultats montrent que chaque aldéhyde réclame une étude particulière.

Il est, en outre, nécessaire, lorsqu'on se propose de doser une aldéhyde, de penser à l'action possible des autres composés organiques qui peuvent l'accompagner dans le mélange. Nous signalons, à ce propos, que les alcools, qu'on aurait pu croire indifférents vis-à-vis du réactif, le réduisent plus ou moins, assez lentement d'ailleurs, mais suffisamment pour troubler le dosage des aldéhydes auxquels ils sont mélangés.

Exception doit être faite cependant pour l'alcool méthylique. Pur, cet alcool est sans action, pendant quelques jours au moins; et cette circonstance heureuse permet de l'employer pour faciliter la dissolution dans l'eau de certaines aldéhydes peu solubles dans ce liquide. Cette résistance complète de l'alcool méthylique vis-à-vis du réactif de Nessler ne s'applique qu'à l'alcool chimiquement pur et non à l'alcool méthylique du commerce qui réduit toujours faiblement, sans doute en raison de la présence de traces de formol. Mais, comme cette réduction est faible et limitée, il est facile d'en tenir compte par un essai témoin, et cela ne gêne pas son emploi dans les dosages des aldéhydes.

Les acétones, qui peuvent se trouver mélangées aux aldéhydes, ne s'opposent pas au dosage rigoureux de ces dernières. Le précipité mercurique qu'elles forment se redissout au moment de l'aci-

dulation, et comme leur influence sur la réduction est nulle, le dosage des aldéhydes n'a point à en souffrir. Comme exemple, nous pouvons citer le dosage du pipéronal (0gr,05) dans 0gr,05 d'acétophénone; nous avons retrouvé les 0gr,05 de pipéronal mis en jeu.

* * *

Nous pensons que le procédé de dosage que nous venons de décrire, et dont nous étudions l'application à toute une série d'aldéhydes, pourra rendre de précieux services dans nombre de réactions où ces composés interviennent, en permettant de mieux suivre leur vitesse de combinaison.

La transformation intégrale des aldéhydes en acides par ce procédé pourra permettre de l'utiliser aussi pour la caractérisation des aldéhydes, surtout lorsque les acides sont insolubles et par suite faciles à extraire. Dans l'expérience rappelée plus haut, où nous avons dosé 0gr,05 de pipéronal, mêlés à 0gr,05 d'acétophénone, il nous a été facile de retirer assez d'acide pipéronylique pur pour en prendre le point de fusion.

N° 106. — Sur le dosage des acides abiétiques et de la colophane; par MM. Ferdinand SCHULZ et Stanislav LANDA.

(23.9.1922).

Dans des recherches concernant l'isomérie des acides abiétiques extraits de la colophane d'Amérique, nous avons reconnu que ces acides, chauffés à 65° en solution acétique avec de l'acétate mercurique fournissent un précipité abondant d'acétate mercureux (1).

Faute d'un procédé expéditif pour le dosage du mercure, nous ne pouvions pas poursuivre cette réaction, et ce n'est qu'après que M. E. Votocek eût publié sa nouvelle méthode de détermination volumétrique du mercure (2), qu'il nous a été possible d'utiliser la réduction de l'acétate mercurique par les acides abiétiques pour l'analyse de la colophane.

Nos essais ont montré qu'on peut doser la colophane, par exemple, dans le mélange avec la gomme-laque, avec une erreur ne dépassant pas 10 0/0 de la quantité théorique.

(1) SCHULZ, *Moniteur scientifique*, 1920, t. **10**. p. 103.

(2) VOTOCEK, *Rozpravy Ceské Akad.*, 1915, t. **24**, p. 25; 1916, t. **25**, p. 58; *Chem. Zeit.*, 1918, t. **42**, p. 257.

Nous considérons ces résultats comme suffisamment exacts vu que tout procédé de dosage de la colophane basé sur le dosage de l'acide abiétique doit comporter des erreurs provenant de ce que la teneur en ces acides varie, pour les différentes qualités de colophane, entre 90 et 98 0/0.

Mode opératoire de l'analyse.

On dissout environ 0gr,5 de substance dans 10 cc. d'une solution saturée d'acétate mercureux dans l'acide acétique cristallisable. Après avoir ajouté le réactif récemment préparé par dissolution de 3 gr. d'oxyde de mercure dans 50 cc. d'acide acétique saturé d'acétate mercureux, on chauffe au bain-marie pendant une heure à 50°. Le mélange ensuite est laissé pendant une heure à l'abri de la lumière. On recueille les écailles nacrées d'acétate mercureux dans un tube de Soxhlet contenant un tampon d'amiante et on les lave avec une solution saturée d'acétate mercureux dans l'acide acétique.

Le précipité est repris par 20 cc. d'acide nitrique chaud à 20 0/0 et lavé à l'eau bouillante jusqu'au moment où les eaux de lavage ne réagissent plus avec $SnCl^2$.

La solution ainsi obtenue — environ 300 cc. en volume — est alors prête pour le titrage selon la méthode de Votocek.

On commence par oxyder le sel mercureux, en ajoutant 20 cc. d'acide sulfurique conc, et du $KMnO^4$ en excès, et l'on fait bouillir pendant 20 minutes. On détruit l'excès de $KMnO^4$ par un petit grain d'acide oxalique et on laisse refroidir. Puis on ajoute 50 cc. d'une solution de NaCl (13 gr. par litre), un peu de nitroprussiate de sodium (jusqu'à faible teinte jaunâtre, pas davantage) et on titre l'excès de NaCl avec une solution de nitrate mercurique jusqu'à ce qu'il se produise un trouble durable (24,2 gr. HgO dissous dans de l'acide nitrique dilué et porté à un litre correspondent presque exactement à la solution de 13 gr. NaCl par litre).

1 cc. de la solution de NaCl correspond à 0,0241 gr. HgO ou à 0,0431 gr. de colophane, ce qui est la valeur moyenne que fournissent les qualités G-WW de colophanes américaines.

Observations.

1° L'acétate mercureux n'est pas absolument insoluble dans l'acide acétique ; nous avons trouvé à 20° une solubilité de

0,0023 gr. d'acétate mercureux dans 100 cc. d'acide acétique cristallisable.

Pour éviter cette petite erreur, on commence par saturer d'acétate mercureux l'acide acétique, destiné au lavage etc;

2° La solution d'acétate mercurique est instable; des essais à blanc faits sur une solution de 7 gr. d'acétate mercurique dans 100 cc. d'acide acétique cristallisable, ont montré qu'un précipité d'acétate mercureux se forme :

A 20° à l'abri de la lumière après 20 heures (0gr,002);

A 60° au bain-marie : après 68 minutes;

A 95° au bain-marie : après 30 minutes.

Mais dans les conditions citées ci-dessus (une heure à 50° au bain-marie et une autre heure à froid), la solution reste absolument limpide, ce qui permet de constater l'absence des substances réductrices;

3° L'oxydation de l'acétate mercureux n'est que lente et il faut faire bouillir la solution pendant quelque temps avec un excès de permanganate de potassium et d'acide sulfurique pour être sûr qu'il n'y reste plus aucune trace de sels mercureux.

Dosage des colophanes.

Nous ne pouvions pas préparer des échantillons pulvérisés et homogènes des diverses qualités de colophane, vu que ces substances subissent une forte oxydation à l'air ; nous nous sommes servi de petits fragments de résine cassée. La solution acétique de la résine est amenée à 50 cc. et des fractions à 10 cc. sont prises pour l'essai. On voit dans le tableau I, que les résultats sont d'autant plus élevés que la qualité de la colophane est meilleure et la quantité mise en œuvre est plus grande, mais on n'obtient pas par cette méthode de résultats assez exacts pour pouvoir en tirer des conclusions. Nous nous sommes contentés d'une valeur moyenne de 1gr,84 HgO par 1 gr. de colophane avec une erreur de 10 0/0 environ de la quantité trouvée, y compris les erreurs dues à la prise d'essai et à la méthode.

Mélanges de gomme-laque et de colophane. — En faisant réagir notre réactif sur la gomme-laque on observe la formation de petits flocons bruns qui ne se dissolvent pas dans l'acide nitrique dilué et qui ne contiennent pas de mercure. Nous avons mêlé la gomme-laque (à froid, sans la fondre) avec trois qualités de colophane et examiné ensuite ces mélanges d'une teneur connue (voir tableau II).

TABLEAU I. — *Colophanes américaines.*

Qualité de la colophane.	Poids de colophane dans 10 cc. de la solution en gr.	Poids de HgO réduit en gr.	Moyenne en gr.	Écart de la moyenne p. 0/0.	1 gr. de colophane réduit HgO en gr.
G.....	0,2025	0,3493 0,3350	0,3422	+ 2.0 — 2.0	1,690
	0,4013	0,7155 0,7107	0,7131	+ 0.3 — 0.3	1,777
	0,8290	1,5004 1,5219 1,5555	1,5259	— 1.7 — 0.3 + 2.0	1,841
H	0,2047	0,3805 0,3662 0,3829	0,3765	+ 1.1 — 2.7 + 1.7	1,840
	0,4119	0,7585 0,7682 0,7442	0,7570	+ 0.15 + 1.5 — 1.7	1,838
	0,9136	1,7505 1,7553 1,7493	1,7517	— 0.06 + 0.2 — 0.1	1,918
WW.....	0,2034	0,3781 0,3638	0,3710	+ 1.9 — 2.0	1,824
	0,4123	0,8303 0,8303	0,8303	0.0 0.0	2,014

Les résultats sont trop élevés avec la qualité WW, mais cela tient uniquement à ce que nous prenons un coefficient analytique (voir tableau I) moyen, comme si la qualité de la résine employée nous était inconnue.

Remarques sur d'autres applications de la méthode. — C'est surtout le dosage de la colophane dans les savons qui attirait notre attention. Des essais préliminaires ont montré que l'acide palmitique, l'acide oléique et la glycérine ne sont pas attaqués par le réactif. Nous avons même pu déterminer la colophane en présence de ces substances, bien qu'avec des résultats grossièrement

approchés, dont les chiffres suivants donnent la mesure (voir tableau III).

TABLEAU II. — *Mélanges de gomme-laque et de colophane.*

Qualité de la colophane.	Poids de gomme-laque en gr.	Poids de colophane en gr.	Colophane trouvée en gr.	Colophane par titrage 0/0.	Colophane par calcul 0/0.
G	0,9500	0,0590	0,0585	5.80	5.85
	0,8996	0,1038	0,1157	11.54	10.35
	0,8033	0,2000	0,2061	20.54	19.94
	0,7036	0,3055	0,2978	29.51	30.27
	0,5844	0,4194	0,4122	41.06	41.78
	0,4833	0,5280	0,5118	50.62	52.23
F	0,7530	0,2571	0,2575	25,54	25,50
WW	0,9537	0,0516	0,0598	5.95	5.13
	0,9058	0,1008	0,1124	11.16	10.01
	0,8050	0,2082	0,2236	22.07	20.57
	0,9056	0,4084	0,4214	32.07	31.08
	0,6011	0,4024	0,4589	45.73	40.10

L'examen de l'huile de palme qui réduisait l'acétate mercurique dans une mesure correspondant à une teneur de 9,8 0/0 colophane nous a toutefois montré la nécessité d'étudier d'abord toutes les matières premières de la fabrication du savon.

De même, l'analyse de la cérésine qui est inerte vis-à-vis du réactif, mais en même temps peu soluble dans l'acide acétique, demande quelque modification de la méthode.

Dosage des acides abiétiques.

Il a été signalé par l'un de nous que l'acide abiétique décrit dans la littérature chimique n'est qu'un mélange d'isomères optiques, parmi lesquels il faut distinguer (1) :

Les acides naturels de la colophane : dextrogyres, lévogyres et inactifs.

(1) SCHULZ, *Rozpravy Ceské Akad.*, 1913, t. **22**, p. 1; 1916, t. **25**, p. 51; *Moniteur scientifique*, 1920, t. **10**, p. 102.

TABLEAU III.

Mélange.		Colophane trouvée en gr.	Colophane par titrage 0 0.	Colophane par calcul 0 0.
Colophane WW.....	0,4009	0,4747	24.35	20.57
Acide palmitique.....	1,5482			
Colophane WW.....	0,4145	0,4812	38.91	33.52
Acide palmitique.....	0,8222			
Colophane WW.....	5,4089	0,4522	50.07	45.27
Acide oléique.....	0,4943			
Colophane WW.....	0,4150	0,4499	38.91	35.89
Acide oléique.....	0,7413			
Colophane WW.....	0,4214	0,4318	23.21	22.64
Glycérine.....	1,4394			

L'acide interverti lévogyre qui résulte du traitement de la résine par les acides minéraux (1).

Les acides dextrogyres de l'huile de résine.

En étudiant la réduction de l'acétate mercurique par ces divers isomères d'acide abiétique, nous sommes parvenu à des résultats intéressants.

Acides naturels de la colophane américaine. — La préparation de ces acides a été effectuée par extraction de la colophane WW à l'alcool à 70 0/0, et plusieurs cristallisations dans l'alcool à 96 0/0 et enfin dans l'éther. Desséchés dans le vide les acides donnaient : $[\alpha]_D = -4,25$ ($c = 7,1$ dans l'alcool).

Les chiffres suivants indiquent le pouvoir réducteur de ce produit (voir tableau IV) :

(1) La même interversion par des acides minéraux a été observée par M. G. DUPONT avec l'acide pinarique (*Bull. Soc. chim.* (4), 1921, t. 29, p. 723). M. L. L. STEELE (*Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1922, t. 44, p. 1339) a récemment donné une explication tout à fait erronée de cette réaction en supposant que la résine soit l'anhydride abiétique qui s'hydrolyserait en présence d'acides.

TABLEAU IV. — *Acides abiétiques naturels.*

Poids d'acide abiétique en gr.	Poids d'oxyde de mercure en gr.	HgO par 1 gr. d'acide abiétique en gr.
0,2138	0,4188	1,959
0,3782	0,7561	1,999
0,7277	1,4299	1,964
	Moyenne.....	1,974

La valeur moyenne 1,974 HgO par 1 gr. d'acide abiétique correspond approximativement à la formule $C^{20}H^{30}O^2$: 3HgO, qui demande 2,144 gr. HgO.

Acide interverti lévogyre. — Nous avons obtenu cet acide par action d'acide chlorhydrique sec sur une solution alcoolique d'acides abiétiques naturels et par plusieurs recristallisations dans l'alcool et dans l'éther. Le pouvoir rotatoire spécifique était $[\alpha]_D = -91.10$ ($c = 8,3$ dans l'alcool).

TABLEAU V. — *Variations du pouvoir réducteur de l'acide abiétique interverti.*

La solution acétique a été analysée après :	Poids d'acide abiétique en gr.	Poids d'oxyde de mercure en gr.	HgO par 1 gr. d'acide abiétique en gr.
Quelques heures.....	0,1123	0,3517	3,132
	0,2382	0,6915	2,290
	0,6387	1,5004	2,351
1 jour.....	0,2829	0,6324	2,203
	0.4514	0,9536	2,112
	0,5716	1,1558	2,011
2 jours.....	0,6985	0,7263	1,039
	0,7804	0,8232	1,055
	1,0270	1,2264	1,194
3 jours.....	0,9210	0,8639	0,938

Le pouvoir réducteur de l'acide présentait des variations considérables suivant la durée de conservation de la solution acétique du corps. Les chiffres suivants en donnent la mesure (voir tableau V).

Les changements de pouvoir réducteur de l'acide abiétique en solution acétique sont d'autant plus difficiles à expliquer que le pouvoir rotatoire de cette solution ne présente aucune variation au cours de plusieurs jours. Les mêmes essais effectués avec la colophane en solution acétique ont montré que son pouvoir réducteur reste constant même pendant 5 jours.

Acide oléosylvique. — Nos essais portaient sur le produit préparé de l'huile de résine en 1911 et caractérisé par P. F. 167-169° $[\alpha]_D = +56°,2$.

0gr,4029 d'acide oléosylvique réduisaient 0gr,1484 HgO; 0gr,7998 d'acide oléosylvique réduisaient 0gr,2680 HgO correspondant respectivement à 0,368 et 0gr,335 HgO par 1 gr. d'acide oléosylvique ou environ à 15 0/0 du pouvoir réducteur de la colophane. Il paraît qu'on a affaire à un mélange d'acides réducteurs et inertes.

(École Polytechnique tchèque de Prague.)

Le Gérant : G. RÉMONI.

Paris. — Imp. PAUL DUPONT (Cl.). — 13.12.1922.